



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07C 409/10, 409/00, 407/00	A1	(11) 国際公開番号 WO99/02491 (43) 国際公開日 1999年1月21日(21.01.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02935 (22) 国際出願日 1998年6月30日(30.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/183291 1997年7月9日(09.07.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)(JP/JP) 〒100-6070 東京都千代田区霞ヶ関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 松居成和(MATSUI, Shigekazu)(JP/JP) 黒田浩史(KURODA, Hiroshi)(JP/JP) 広兼信也(HIROKANE, Nobuya)(JP/JP) 槇尾晴之(MAKIO, Haruyuki)(JP/JP) 高井敏浩(TAKAI, Toshihiro)(JP/JP) 加藤徳慈(KATO, Koji)(JP/JP) 藤田照典(FUJITA, Terunori)(JP/JP) 上村 誠(KAMIMURA, Makoto)(JP/JP) 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 中嶋重光(NAKAJIMA, Shigemitsu) 〒101-0053 東京都千代田区神田美土代町11-12 ニチヨビル3階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, FI, ID, KR, RU, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING HYDROPEROXIDES (54)発明の名称 ヒドロペルオキシド類の製造方法 (57) Abstract A process for producing hydroperoxides by oxidizing a hydrocarbon with an oxygen-containing gas in the presence of a specified compound to selectively convert the hydrocarbon into a corresponding hydroperoxide. The specified compounds are those capable of trapping free radicals, and preferred examples thereof include oxygen, nitrogen, phosphorus, sulfur, carbon and silicon radicals, and compounds capable of forming such radicals in a reaction system. This process is applicable to the oxidation of hydrocarbons including arylalkylhydrocarbons such as cumene, cymene, m-diisopropylbenzene, p-diisopropylbenzene, 1,3,5-triisopropylbenzene, isopropyl-naphthalene, diisopropyl-naphthalene, isopropylbiphenyl and diisopropylbiphenyl.		

(57)要約

炭化水素を特定の化合物の存在下で、酸素含有気体にて酸化して、対応するヒドロペルオキシド類に選択的に転化することによるヒドロペルオキシド類の製造方法である。該特定の化合物は、ラジカルを捕捉できる化合物であって、その好ましい例として酸素、窒素、リン、イオウ、炭素またはケイ素のラジカル、あるいは反応系中でそれらのラジカルを生成する化合物を挙げることができる。本発明は、クメン、サイメン、*m*-ジイソプロピルベンゼン、*p*-ジイソプロピルベンゼン、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、イソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、イソプロピルビフェニル、ジイソプロピルビフェニルなどのアリールアルキル炭化水素を含む炭化水素の酸化に適用できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

ヒドロペルオキシド類の製造方法

5 技術分野

本発明は、炭化水素を酸素含有気体にて酸化して、対応するヒドロペルオキシド類に選択的に転化することによるヒドロペルオキシド類の製造方法に関する。

10 背景技術

炭化水素を触媒の不存在下に酸素含有気体にて酸化して、対応するヒドロペルオキシド類を製造することは、自動酸化技術として知られている。しかしこの反応では、ヒドロペルオキシド類の蓄積速度を上げるためには反応温度を上げる必要がある。ところが、蓄積速度を上げるために反応温度が高くなると生成物であるヒドロペルオキシドが熱分解をおこし、その選択率が低下するという結果となる。すなわち、蓄積速度と選択率の間には、一方を上げれば他方が下がるという関係にあるため、その両方を高い水準に維持することができなかった。

蓄積速度及び／又は選択率に影響を与えるために、触媒の存在下に、炭化水素を酸素含有気体にて酸化して、対応するヒドロペルオキシド類を製造することも試みられている（例えば、特公昭55-50020号）。

本発明者らは、蓄積速度と選択率の関係を打破し、実用的な蓄積速度を維持しながら、高い選択率を得ることができる方法があるものと確信し、鋭意研究を重ねた結果、その課題を解決できる発明に到達したのである。

本発明によれば、炭化水素を酸素含有気体にて酸化を、特定の化合物の存在下に行うことが、対応するヒドロペルオキシド類に転化させるのに有用であることを見出して、本発明に至ったものである。

即ち、本発明は、特定の化合物の存在下で炭化水素を酸素含有気体にて酸化して、対応するヒドロペルオキシド類を高い選択率で製造する方法を提供するものである。

5 発明の開示

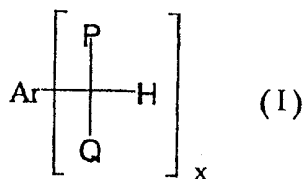
本発明によるヒドロペルオキシド類の製造方法は、炭化水素を酸素含有気体にて酸化する際に、特定の化合物としてラジカルを捕捉できる化合物を用いることにより、非常に高い選択率を達成できるということに基づくものである。本発明は、ラジカルを捕捉できる化合物の存在下に、炭化水素を酸素含有気体にて酸化して、対応するヒドロペルオキシド類に選択的に転化することを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

出発原料である炭化水素は、2級炭素を有するパラフィン、オレフィン、シクロパラフィン、アリールアルキル炭化水素等が挙げられ、具体的な好ましい例として、2級炭素を有するパラフィンとしてイソブタン等、オレフィンとしてペンテン、イソブテン等、シクロパラフィンとしてシクロペンタン、シクロヘキサン等、アリールアルキル炭化水素としてクメン、サイメン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

アリールアルキル炭化水素として、下記一般式 (I) で示される化合物を挙げることができる。

一般式 (I) の化合物



(式中、P 及び Q は、水素又はアルキル基を示し、相互に同じであって

もよく、異なってもよく、 x は1～3の整数を示し、 A_r は x 個の芳香族炭化水素基を示す。)で表される化合物。

一般式(I)において、P及びQの少なくともいずれかがアルキル基であることが好ましく、特に、いずれもがアルキル基であることが好ましい。上記アルキル基としては、特にメチル基が好ましい。また、芳香族炭化水素基はベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル等から導かれる x 個の炭化水素基を挙げることができるが、好ましくはベンゼン又はナフタレンから導かれる x 個の炭化水素基である。

従って、本発明において、アリールアルキル炭化水素の好ましい具体例としては、例えば、クメン、サイメン、 m -ジイソプロピルベンゼン、 p -ジイソプロピルベンゼン等のジイソプロピルベンゼン類、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン等のトリイソプロピルベンゼン類、エチルベンゼン、 sec -ブチルベンゼン、 sec -ブチルエチルベンゼン、イソプロピルナフタレン類、2,6-ジイソプロピルナフタレン等のジイソプロピルナフタレン類、イソプロピルビフェニル類、4,4'-ジイソプロピルビフェニル等のジイソプロピルビフェニル類や、これらの2種以上の混合物を挙げることができる。しかし、これらに限定されるものではない。特にクメンが好ましい。

本発明のラジカルを捕捉できる化合物とは、ラジカル捕捉能力を有する化合物をいい、その能力を有するのが化合物自体であると反応条件下で生成されるものであるとを問わない。

本発明のラジカルを捕捉できることができる化合物としては、酸素、窒素、リン、イオウ、炭素、ケイ素のラジカル、または反応系中でそれらのラジカルを生成する化合物を挙げることができる。

本発明の製造方法においては、室温で安定なラジカルを使用してもよいし、あるいは反応条件下でラジカルを生成する化合物を使用してもよい。

炭化水素を酸素含有気体にて酸化する反応においては、種々の副生物が生成する。クメンを自動酸化するときを例にとると、副生物としてジ

メチルフェニルカルビノール、アセトフェノン、ジクミルベルオキシド
 等が挙げられる。反応過程においては、クミルラジカル、クメンヒドロ
 ベルオキシラジカル等のアルキルラジカル、ヒドロキシラジカル、ヒド
 ロキシラジカル等が存在するものと推定される。本発明ではラジカルを
 5 捕捉できる化合物が、副生物生成反応を誘因するラジカルを捕捉するな
 ど、これらラジカルに何らかの作用をする結果、原料炭化水素に対応す
 るヒドロベルオキシドの選択率が向上するものと推定される。

本発明のラジカルを捕捉できる化合物を選択するにあたって、そのラ
 ジカルの S O M O (Single Occupied Molecular Orbit) エネルギーレ
 10 ベルと、捕捉を目指すラジカルの S O M O エネルギーレベルの差 $\Delta \epsilon$ (S O M O) の値を使用することができる。S O M O エネルギーレベルは
 以下の方法で計算される。本発明において好ましく使用されるラジカル
 又は反応条件下生成するラジカルは、上記 S O M O エネルギーレベルの
 差 $\Delta \epsilon$ (S O M O) が、通常 0 ~ 10 e V、好ましくは 0 ~ 4 e V、さ
 15 らに好ましくは 0 ~ 1 e V のものを選ぶことが好ましい。

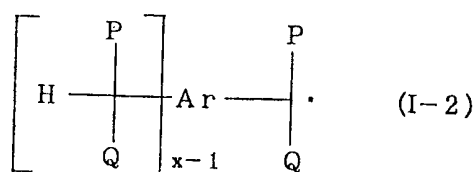
例えば本発明のラジカルを捕捉できる化合物と、酸化される炭化水素
 に対応するラジカル（下記式 I - 2）が以下の関係にあるものを選ぶこ
 とが好ましい。

$$\Delta \epsilon (\text{S O M O}) = | \epsilon_a (\text{S O M O}) - \epsilon_b (\text{S O M O}) | = 0 \sim 1$$

20 0 e V

ここで、 ϵ_a (S O M O) は、ラジカルを捕捉できる化合物またはそこ
 から生成されるラジカルの S O M O エネルギーレベルであり、 ϵ_b (S
 O M O) は、酸化される炭化水素に対応するラジカルの S O M O エネ
 ルギーレベルである。

25



(式中、P 及び Q は、水素又はアルキル基を示し、相互に同じであってもよく、

異なってもよく、x は 1 ～ 3 の整数を示し、Ar は x 個の芳香族炭化水素基

5 を示す。)

(ϵ (SOMO) の計算方法)

半経験的分子軌道法 (MNDO-PM3 法: MOPAC プログラム) により、ラジカル of 構造計算を行い、 ϵ (SOMO) を算出する。

ラジカルでないものは、対応するラジカル of 構造計算を行って算出する

10 。

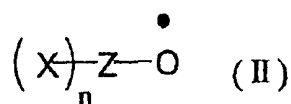
上記 $\Delta \epsilon$ (SOMO) が小さい程、炭化水素ラジカルが捕捉され易いことを示し、通常 0 ～ 10 eV、好ましくは 0 ～ 4 eV、さらに好ましくは 0 ～ 1 eV の範囲である。

$\Delta \epsilon$ (SOMO) が適切な値である化合物を用いることにより、該化合物を添加しない場合と比較して、同一の蓄積速度における他の反応のヒドロペルオキシドの選択率よりも高くするという特徴を有する。それにより、炭化水素を選択的かつ高濃度に転化することができる。

ラジカルを捕捉できる化合物の具体例の一つとして、酸素ラジカル、または反応系中で酸素ラジカルを生成する化合物を上げることができる

20 。

本発明の酸素ラジカルとしては、一般式 (II)



(式中、Z は窒素、イオウ、リンを示し、X は任意の置換基を示す。n は Z の価数を満たす 1 ～ 4 の整数を示す。) で表される化合物、または

25 反応系中で一般式 (II) で表される化合物を生成することができる化合物を例示できる。

一般式(II)の置換基Xとして、以下のものを例示できる。

Xは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、またはケイ素含有基であってよく、
5、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロベニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；などが挙げられる。
20

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

25 また、上記炭化水素基は、上述した他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基、トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基、アリール基にアルコキシ基、アリール基またはアリーロキシ基などの置換基が置換

した置換アリール基などが挙げられる。

上記炭化水素基は、さらにまた、後述するヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基を含んでいてもよい。

5 特に好ましい炭化水素基は、これらのうち、特に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素
10 原子数 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20 のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が 1～5 個置換した置換アリール基である。

15 ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が 1～30、好ましくは 1～20 のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げ
20 られる。

酸素含有基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などを挙げることができる。

これらのうちアルコキシ基として、炭素数 1 ないし 30 のアルコキシ
25 基、具体的にはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基としては、炭素数 6 ないし 30 のアリーロキシ基、具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

エステル基としては、炭素数 1 ないし 30 エステル基、具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

アシル基としては、炭素数 1 ないし 30 のアシル基、具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

窒素含有基としては、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどが挙げられる。

これらのうちアミノ基としては、炭素数 0 ないし 30 の具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

イミノ基としては、炭素数 1 ないし 30 のイミノ基、具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。アミド基としては、炭素数 1 ないし 30 のアミド基、具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。イミド基としては、炭素数 2 ないし 30 のイミド基、具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。

ホウ素含有基としては、ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボランニル基などを挙げられる。

イオウ含有基としては、メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などを挙げられる。

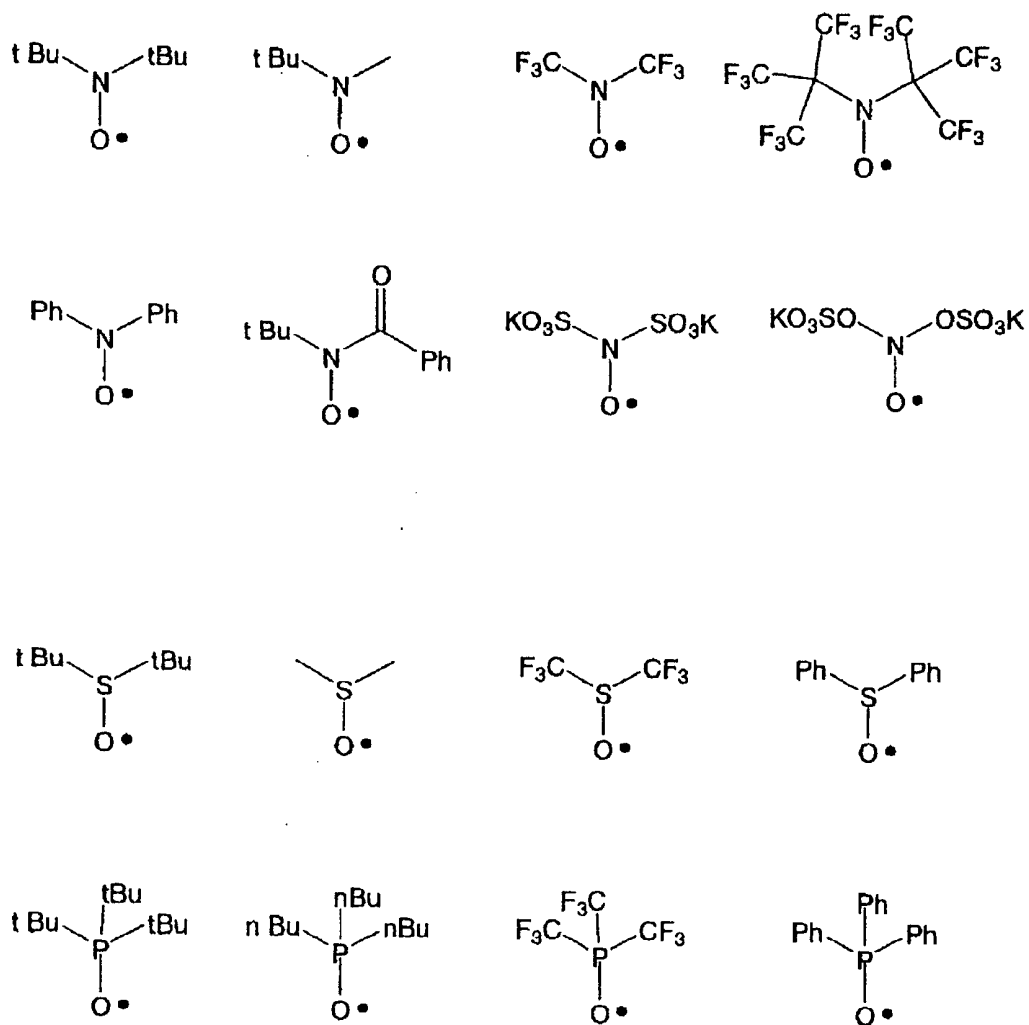
この内チオエステル基としては、炭素数 1 ないし 30 のチオエステル

基、具体的には、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが挙げられる。アルキルチオ基としては、炭素数 1 ないし 30 のアルキルチオ基、具体的には、メチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。スルホンアミド基としては、炭素数 0 ないし 30 のスルホンアミド基、具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。アリールチオ基としては、炭素数 6 ないし 30 のアリールチオ基、具体的には、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオ等が挙げられる。スルホンエステル基としては、炭素数 1 ないし 30 のスルホンエステル基、具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。

リン含有基としては、ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファト基などを挙げられる。

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

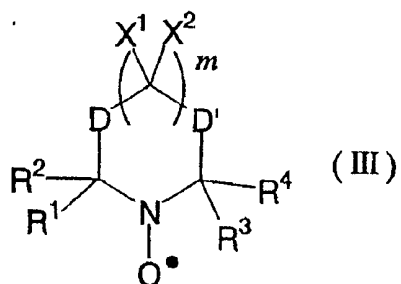
一般式(II)の化合物の具体例としては例えば下記のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。



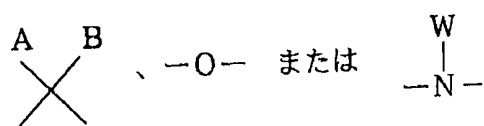
一般式(II)において、Zが窒素であるニトロキシドラジカルとしては、下記一

般式(III)で示される化合物を挙げることができる。

5



(式中、mは0～3の整数を示し、-D-, -D'-は各々独立に、



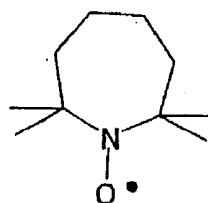
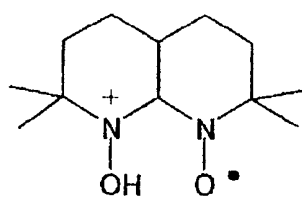
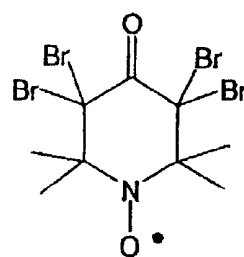
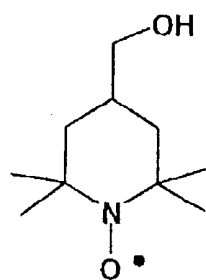
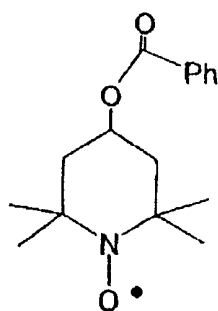
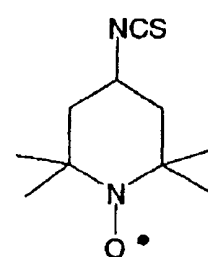
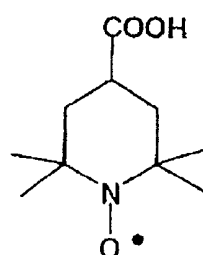
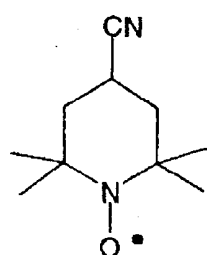
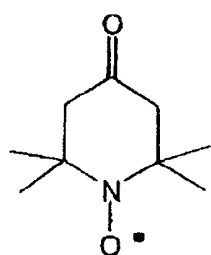
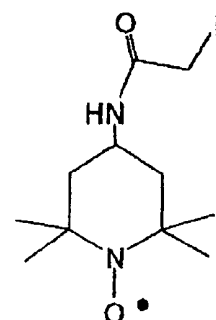
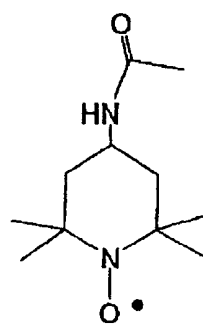
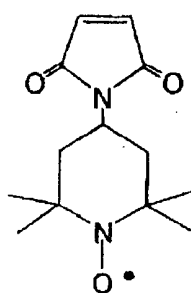
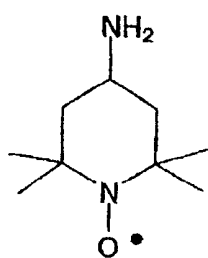
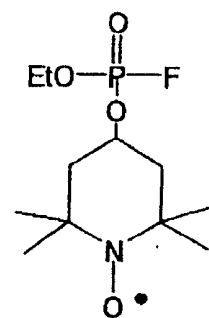
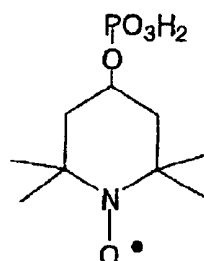
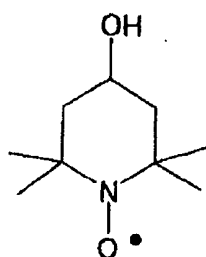
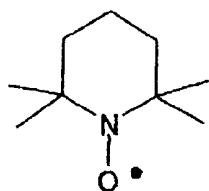
を示す。A、B、X1、X2、R1、R2、R3、R4、及びWは各々独立に、水素、または水素または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示し、更に各環員炭素原子または各環員窒素原子は、隣接する原子間で二重結合を形成してもよい。)

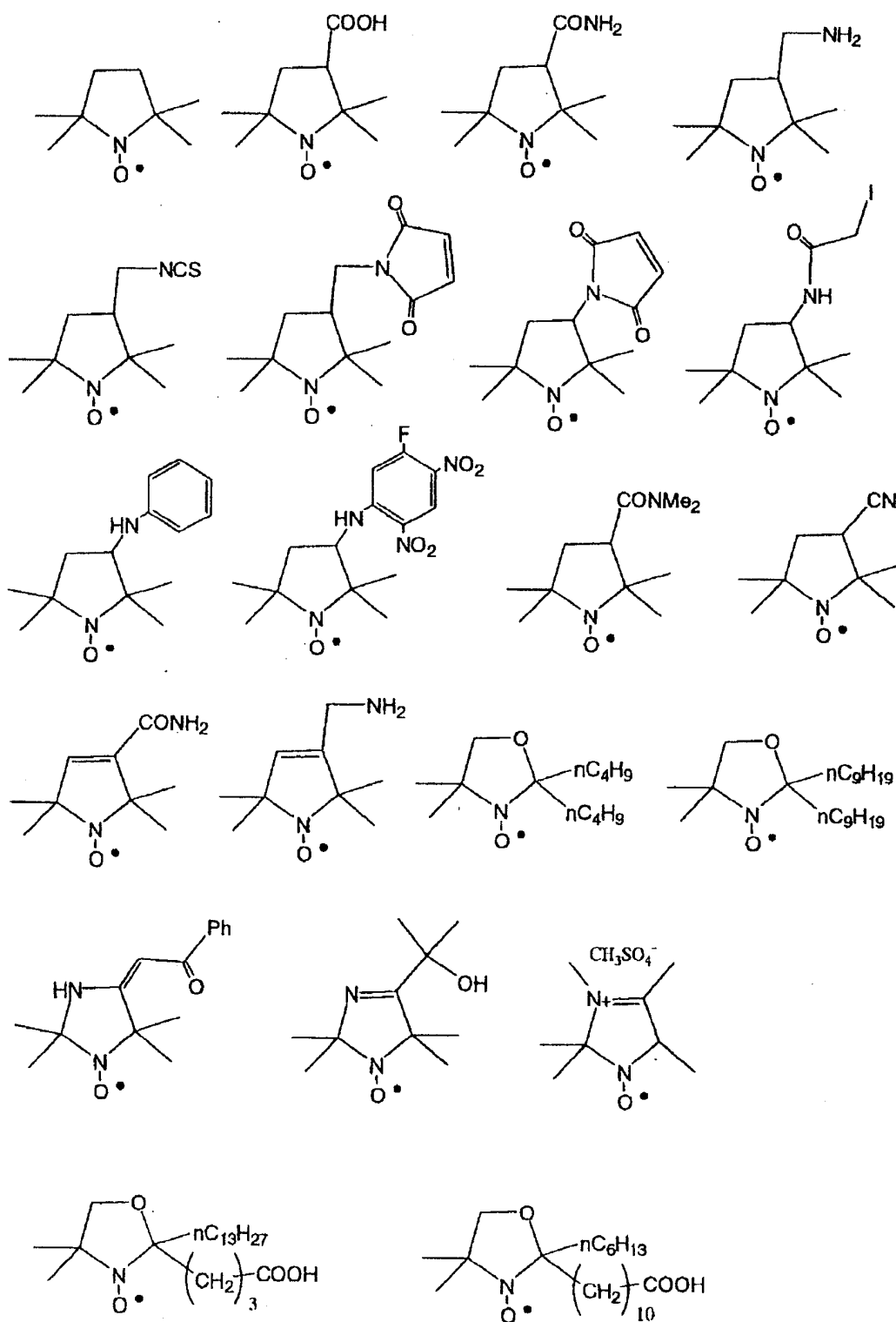
ここで一般式(III)における置換基は、前述の一般式(II)における置換基Xとして例示したのと同じ基であってもよい。好ましい一般式(II I)における水素またはその他の置換基としては、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、イソチオシアン酸基、 $-\text{COORa}$ (ここでRaは水素、アルキル基、アリール基を示す。)、(ジ)アルキルアミノアルキル基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、 $-\text{CONRbRc}$ (ここで、Rb、Rcは各々独立に水素、アルキル基、アリール基)、オキソ基(=O)、マレイミド基、リン酸基、=NH基または二価の基を挙げることができる。

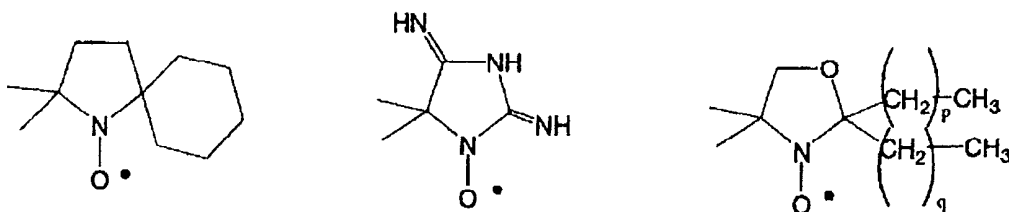
一般式(III)において、X1、X2、A、B、Wのいずれかの基を介して2つ以上の一般式(III)の構造が架橋されている構造の化合物であってもよい。

一般式(III)においては、R1、R2、R3、R4がともにアルキル基である化合物が好ましい。例えば、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジノオキシラジカル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキル-ピペリジニルオキシ、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジノオキシ)-セバケートまたは2, 2, 5, 5-テトラアルキルピロリジノオキシラジカル、あるいはそれらに前述の基が置換したものを好ましい化合物として例示できる。

一般式 (III) の化合物の具体例としては例えば下記のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

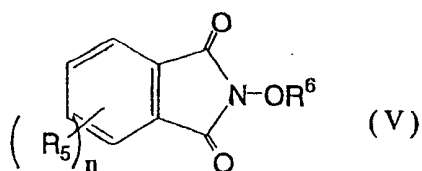






(なお、上記式で、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基を表す。以下本発明では同じである。。また、p及びqは、それぞれ0ないし30の整数を表す。)

- 5 反応条件下でニトロキシドラジカルになる化合物としては、反応条件下で前記一般式(III)で示されるニトロキシドラジカルになる化合物を使用してもよいし、下記一般式(V)、(VI)、(VII)で示される化合物を使用してもよい。



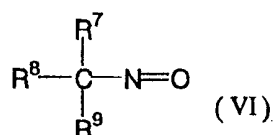
- 10 (式中、nは0～4の整数を示し、R5、R6は各々独立に、水素、または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示す。)

一般式(V)の各置換基は、前述の一般式(II)の置換基Xとして例示したものと同じ基であってもよい。好ましい置換基としては、R5はハ
15 ロゲン、アルキル基、アリーラルキル基、アルコキシ基またはアリーラルコキシ基が好ましく、R6は水素またはアルキル基が好ましい。

一般式(V)の各置換基として、ハロゲンとしては、F、Cl、Br
またはIを挙げることができる。アルキル基としては、炭素数1～10
の範囲のものが好ましく、例えば具体的にはメチル基、エチル基、n-
20 プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチ

ル基、*t*-ブチル基、イソアミル基等を挙げることができる。アリールアルキル基としては、クミル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、炭素数 1～10 の範囲のものが好ましく、例えば具体的にはメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。アリールアルコキシ基としては、クミルオキシ基等を例示することができる。

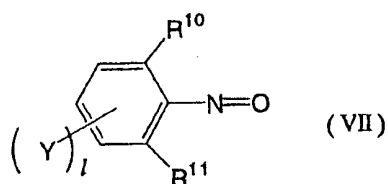
一般式 (V) の化合物の具体例としては、*N*-ヒドロキシフタルイミド、*N*-メトキシフタルイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。



(式中、*R* 7、*R* 8 及び *R* 9 は各々独立に水素、または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示す。)

一般式 (VI) の各置換基は、前述の一般式 (II) の置換基 *X* として例示したものと同一基であってもよい。好ましい置換基として、*R* 7、*R* 8 及び *R* 9 は、ハロゲン、アルキル基またはハロアルキル基を挙げることができる。

一般式 (VI) の各置換基として、ハロゲンとしては、*F*、*Cl*、*Br* または *I* を挙げることができる。アルキル基としては、炭素数 1～10 の範囲のものが好ましく、例えば具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソアミル基等を挙げることができる。ハロアルキル基としては例えばトリフルオロメチル基等を挙げることができる。



(式中、 l は 0 ～ 3 の整数を示し、 Y 、 R^{10} 、 R^{11} は各々独立に、水素、または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示す。)

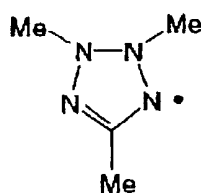
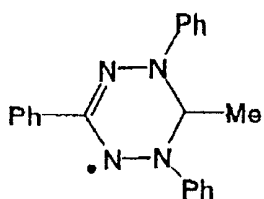
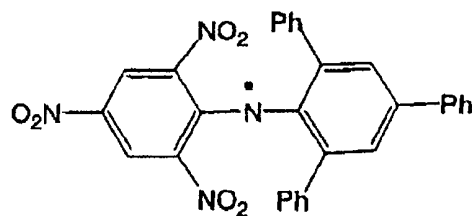
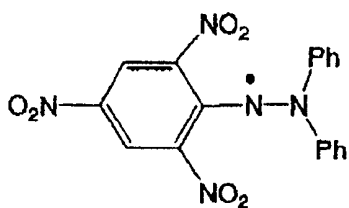
- 5 一般式 (VII) の各置換基は、前述の一般式 (II) の置換基 X として例示したものと同一基であってもよい。好ましい置換基としてはハロゲン、アルキル基、アリールアルキル基、アルコキシ基またはアリールアルコキシ基を挙げる事ができる。

ハロゲンとしては、 F 、 Cl 、 Br または I を挙げる事ができる。

- 10 アルキル基としては、炭素数 1 ないし 30 の範囲のものが好ましく、例えば具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、イソアミル基等を挙げる事ができる。アリールアルキル基としては、クミル基等を挙げる事ができる。アルコキシ基としては、炭素数 1 ないし 3
- 15 0 の範囲のものが好ましく、例えば具体的にはメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等を挙げる事ができる。アリールアルコキシ基としては、クミルオキシ基等を例示することができる。

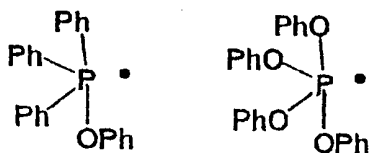
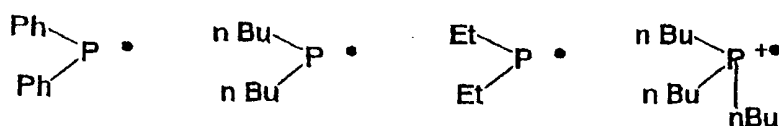
- 20 ラジカルを捕捉できる化合物の具体例の一つとして、窒素ラジカル、または反応系中で窒素ラジカルを生成する化合物を挙げる事ができる。

これらのラジカルを捕捉できる化合物として、具体的に下記のような例が挙げられるが、これに限定されるものではない。



ラジカルを捕捉できる化合物の具体例の一つとして、リンラジカル，または反応系中でリンラジカルを生成する化合物を挙げることができる。

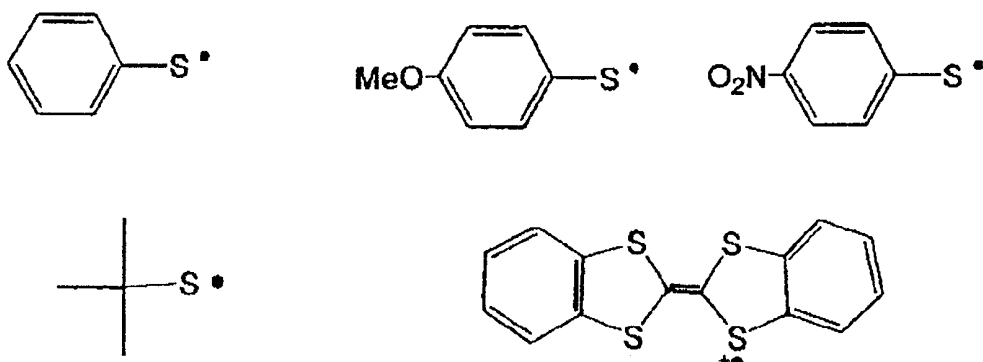
- 5 これらのラジカルを捕捉できる化合物として、具体的に下記のような例が挙げられるが、これに限定されるものではない。



- 10 ラジカルを捕捉できる化合物の具体例の一つとして、イオウラジカル、または反応系中でイオウラジカルを生成する化合物を挙げることができる。

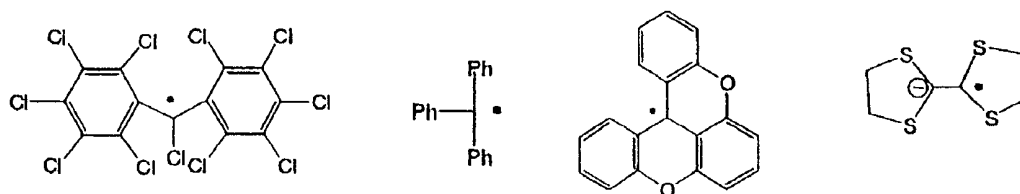
イオウラジカルとして、具体的に下記のような例が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【化 1】



ラジカルを捕捉できる化合物の具体例の一つとして、炭素ラジカル，または反応系中で炭素ラジカルを生成する化合物を挙げることができる。

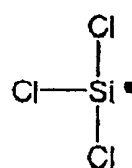
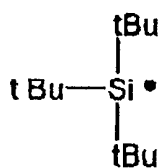
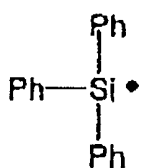
- 5 炭素ラジカルとして、具体的に下記のような例が挙げられるが、これに限定されるものではない。



ラジカルを捕捉できる化合物の具体例の一つとして、ケイ素ラジカル，または反応系中でケイ素ラジカルを生成する化合物を挙げることができる。

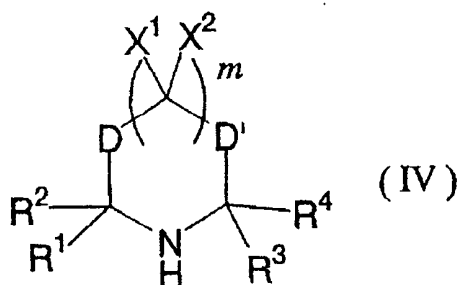
10

ケイ素ラジカルとして、具体的に下記のような例が挙げられるが、これに限定されるものではない。

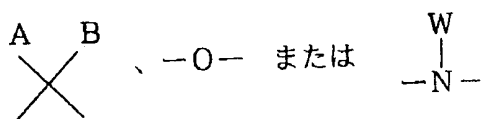


ラジカルを捕捉できる化合物として２級アミンを挙げることができ、好ましくは例えば一般式（IV）で表される２級アミンを挙げることができる。

5



（式中、 m は0～3の整数を示し、 $-D-$ 、 $-D'-$ は各々独立に、



を示すし、 A 、 B 、 $X1$ 、 $X2$ 、 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ 、及び W は各々独立に、水素、または水素または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示し、更に各環員炭素原子または各環員窒素原子は、隣接する原子間で二重結合を形成してもよい。)

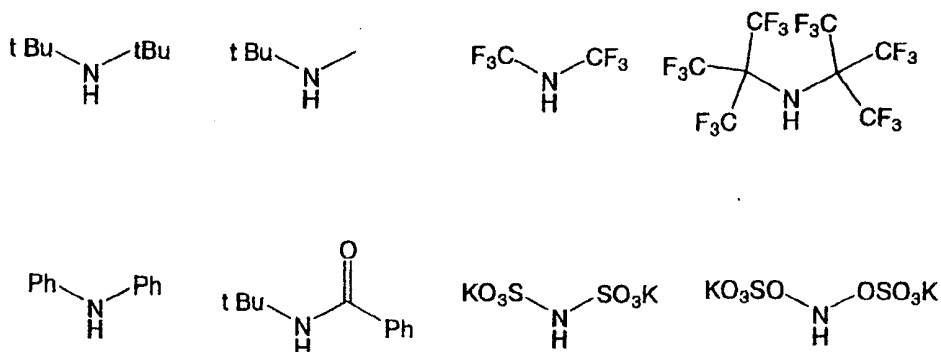
一般式（IV）における置換基は、前述の一般式（II）の置換基 X ととして例示したのと同じ基であってもよい。一般式（IV）における水素または他の置換基として好ましいものとして、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、イソチオシアン酸基、 $-\text{COOR}$

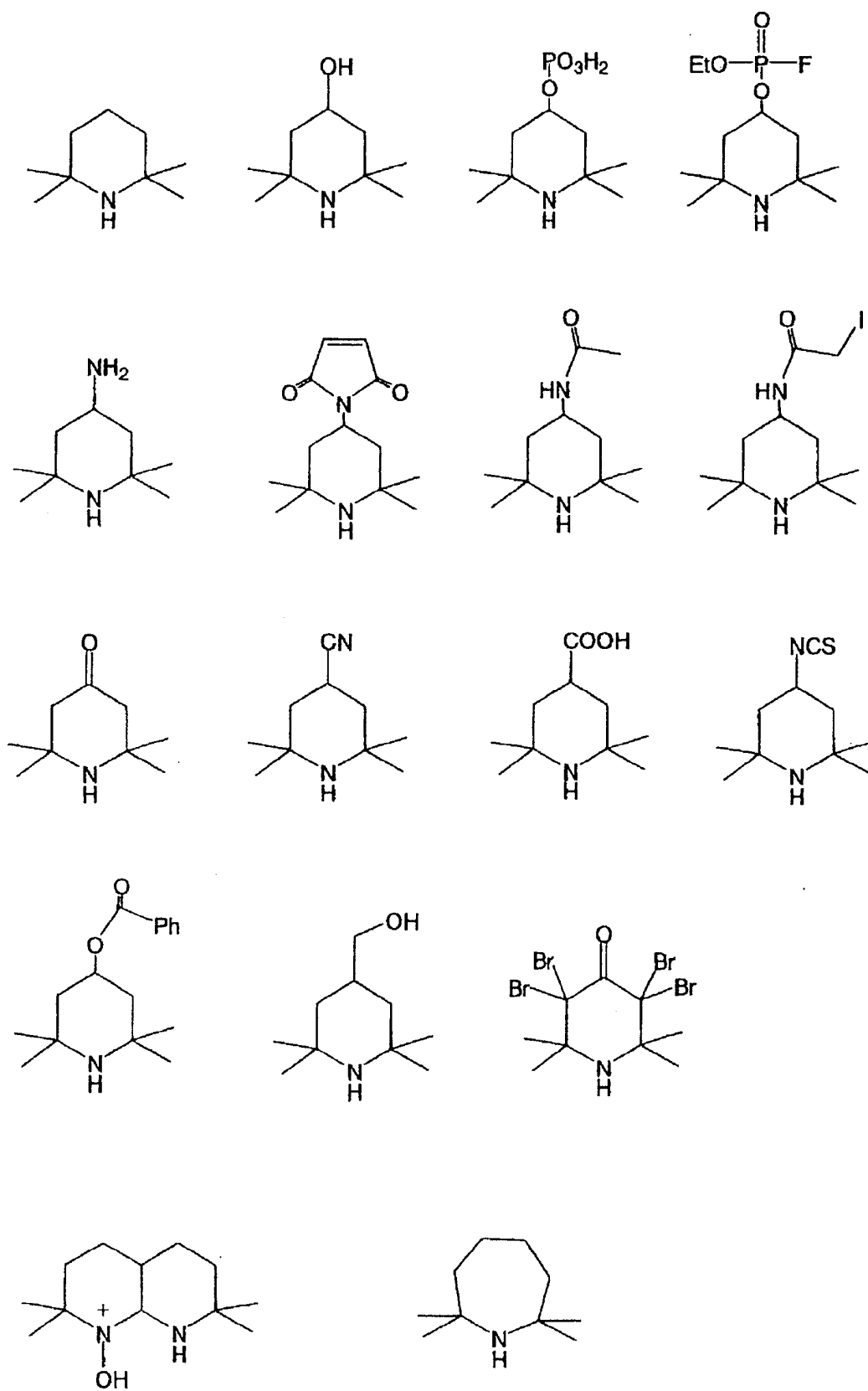
- a (ここでR_aは水素、アルキル基、アリール基を示す。)、(ジ)アルキルアミノアルキル基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、-CONR_bR_c (ここで、R_b、R_cは各々独立に水素、アルキル基、アリール基)、オキソ基(=O)、マレイミド基、リン酸基、=NH基または二価の基を挙げることができる。

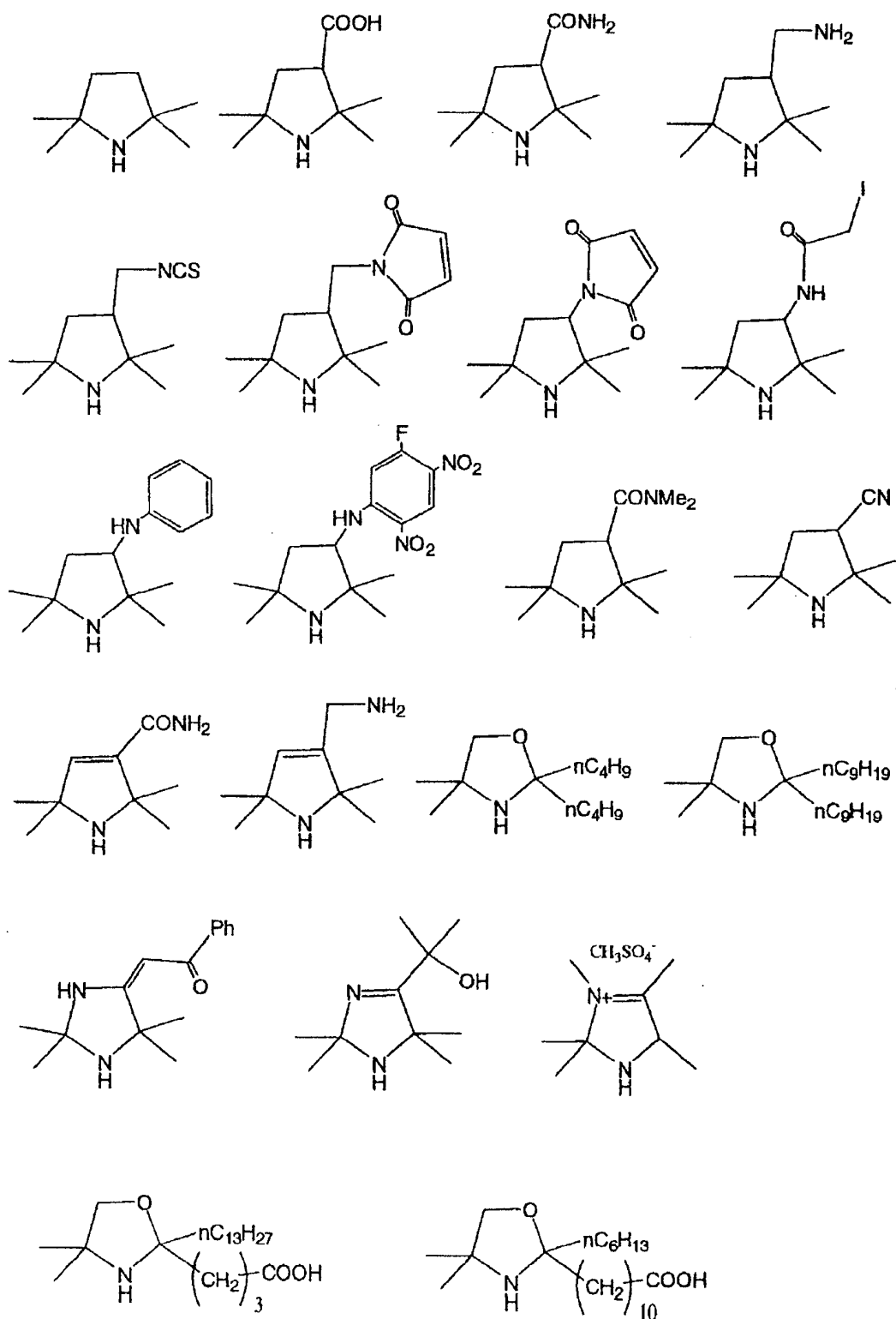
- 置換基は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、またはケイ素含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。
- 10 一般式(IV)において、X₁、X₂、A、B、Wのいずれかの基を介して2つ以上の一般式(III)の構造が架橋されている構造の化合物であってもよい。

- 一般式(IV)においては、R₁、R₂、R₃、R₄がともにアルキル基である化合物が好ましい。例えば、2,2,6,6-テトラアルキル
- 15 ピペリジン、2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジノール、ビス-(2,2,6,6-テトラアルキルピペリジニル)-セバケートまたは2,2,5,5-テトラアルキルピロリジン、あるいはそれらに前述の基が置換したもの等が挙げられる。

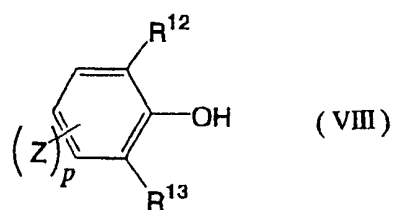
- 2級アミンの具体例としては例えば下記のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。
- 20







ラジカルを捕捉できる化合物として一般式 (VIII) で表されるヒンダードフェノール類を挙げることができる。



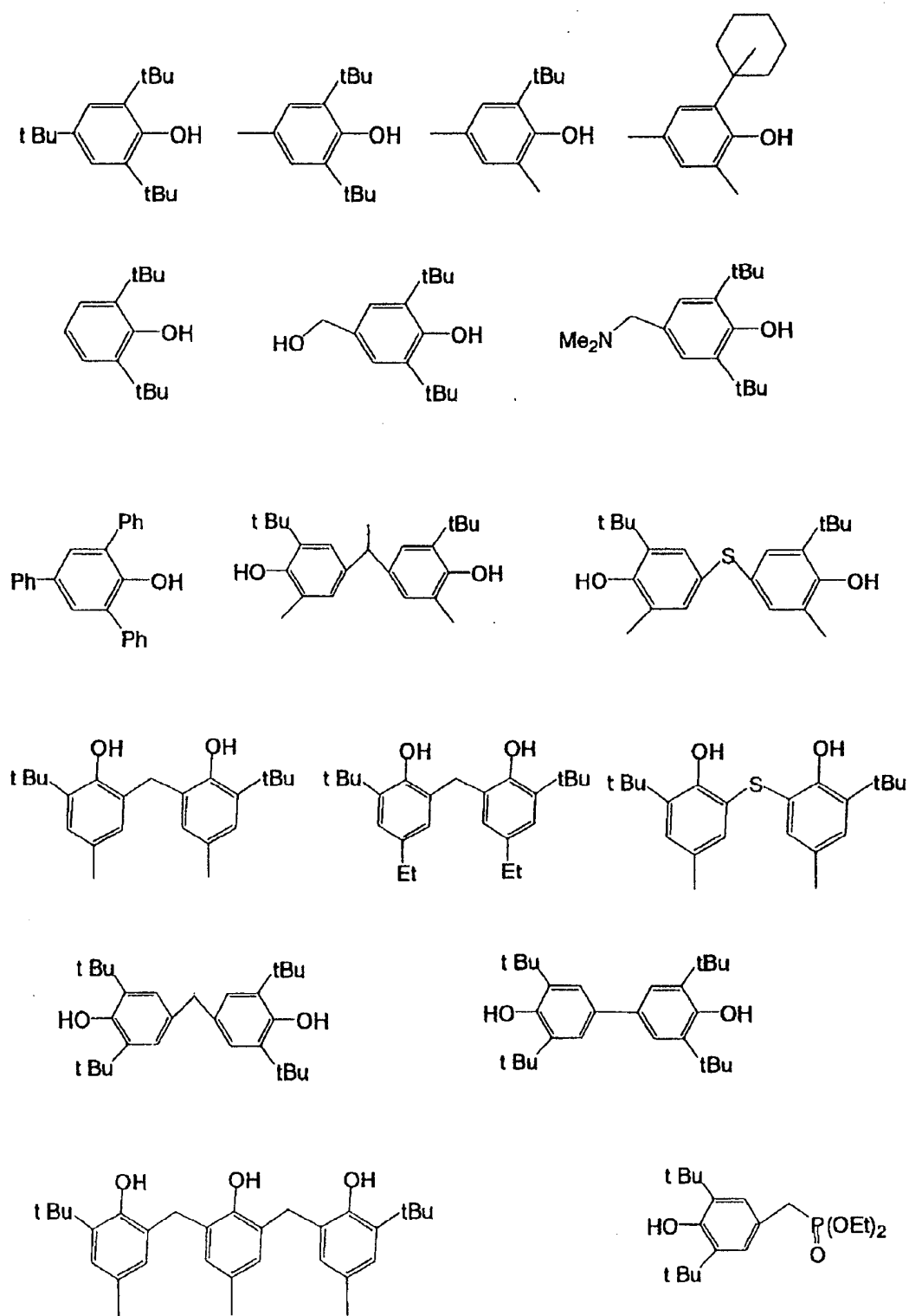
(式中、 p は 0 ～ 3 の整数を示し、 R^{12} , および R^{13} は各々独立に置換基を、 Z は水素またはその他の置換基を示す。)

R^{12} 、および R^{13} は炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、または炭素数 6
5 ～ 30 のアリール基が好ましく、 Z は水素、ハロゲン、アルキル基、またはアリール基が好ましい。) で表される化合物。

一般式 (VIII) における置換基は、前述の一般式 (II) の置換基 X として例示したのと同じ基であってもよい。

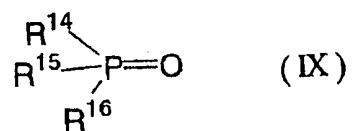
一般式 (VIII) の化合物の具体例としては例えば下記のようなものを挙
10 げることが

できるが、これらに限定されるものではない。



ラジカルを捕捉できる化合物としてホスフィンオキシドを挙げることができる。本発明のホスフィンオキシドとしては、下記一般式 (IX) で示されるホスフィンオキシド等を挙げることができる。

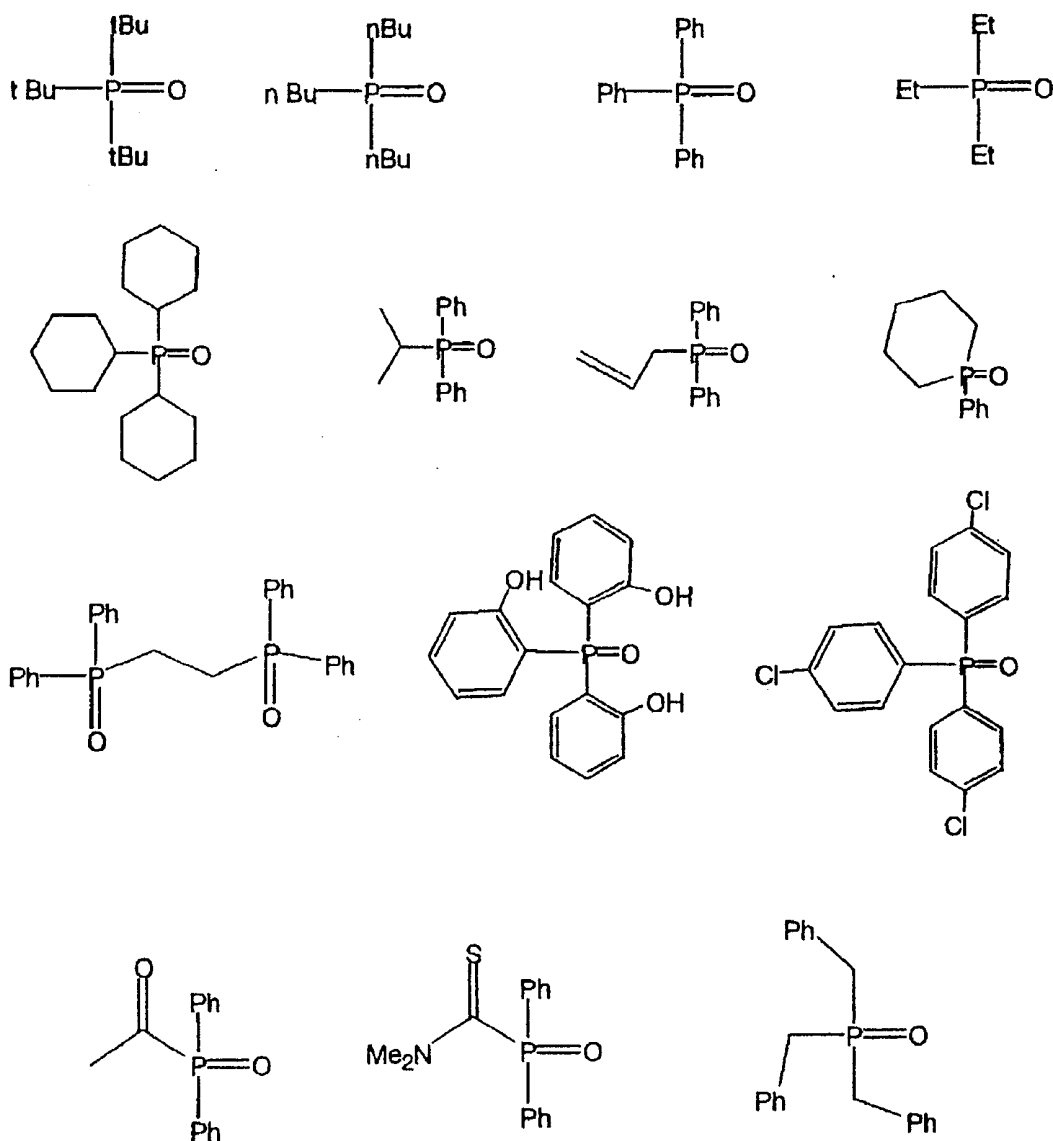
一般式 (IX) の化合物



(式中、R¹⁴、R¹⁵、及びR¹⁶は各々独立に、水素、またはその他の置換基を示す。)

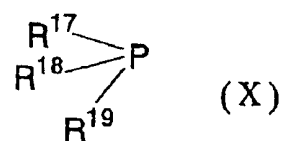
- 5 R¹⁴、R¹⁵、及びR¹⁶は、アルキル基、またはアリール基が好ましい。一般式(IX)の置換基は、前述の一般式(II)の置換基Xとして例示したのと同じ基であってもよい。

一般式 (IX) の化合物の具体例としては例えば下記のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。



また本発明の製造方法においては、室温で安定なホスフィンオキシドを使用してもよいし、あるいは反応条件下でホスフィンオキシドになる化合物を使用してもよい。

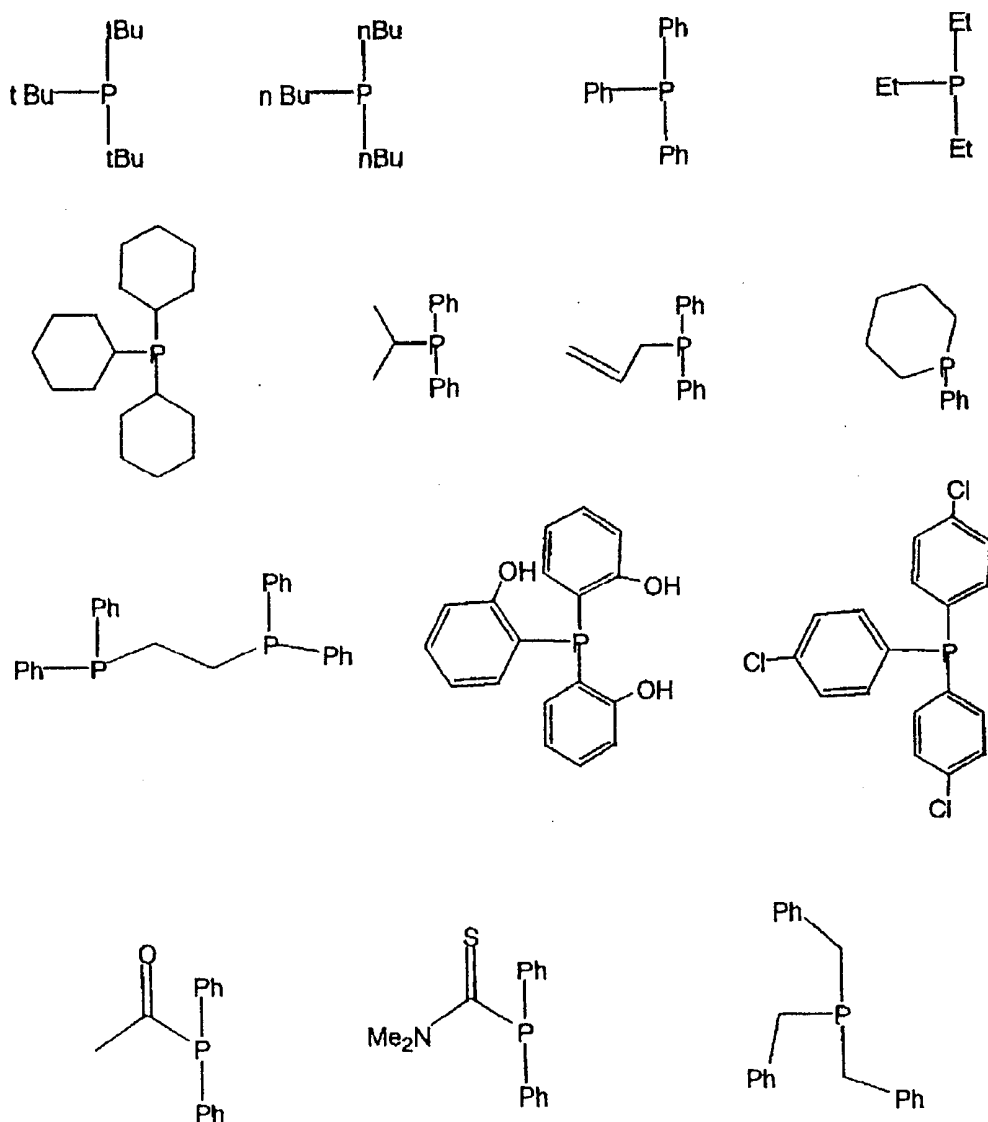
- 5 反応条件下でホスフィンオキシドになる化合物は一般式 (X) で表される化合物を挙げることができる。



(式中、R¹⁷、R¹⁸、及びR¹⁹は各々独立に、水素またはその他の置換基を示す。)

一般式(X)の置換基は、前述の一般式(II)の置換基Xととして例示したのと同じ基であってもよい。これらの置換基は、アルキル基、または
5 アリール基が好ましい。

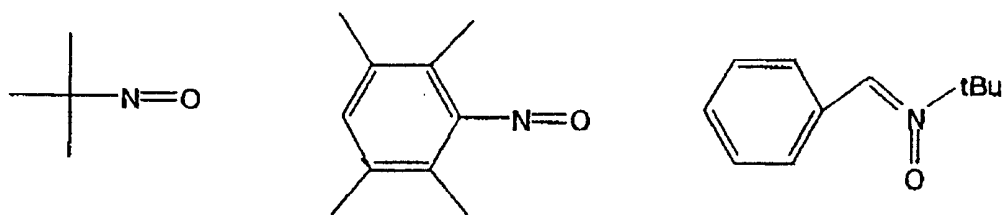
一般式(X)の化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。



ラジカルを捕捉できる化合物として、スピントラップ剤を使用することもできる。スピントラップ剤とは、E S Rで直接観測できないほどの短寿命のラジカルを、スピントラップ剤に付加させ、生成したスピントラップ化合物ラジカルのE S Rを解析して付加前のラジカルを同定するの

5 に用いられる化合物である。

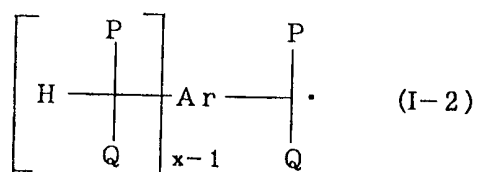
具体的には下記のようなニトロソ、ニトロソ化合物等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。



本発明においては、炭化水素の酸化は少なくとも1つのラジカルを捕
捉できる化合物の存在下で行われるものであって、2種以上のラジカル
5 を捕捉できる化合物を使用してもよい。

本発明のラジカルを捕捉できる化合物がラジカルを捕捉したとして、
ラジカルを捕捉した化合物が被捕捉ラジカルとの結合を切断して、再び
元のラジカルを捕捉する化合物と被捕捉ラジカルに戻るためのエンタル
ピー (ΔH) を下記の方法によって計算で求めることができる。適切な
10 ΔH の範囲は、被捕捉ラジカルの種類に依存するが、その値を捕捉を目
標とするラジカルに対応した本発明のラジカルを捕捉できる化合物の選
定に使うことができる。

捕捉されるラジカルが、酸化される炭化水素に対応するラジカル (式
I-2) を仮定し、それに基づいて計算したときに、エンタルピー (Δ
15 H) の値が $-30 \sim 50 \text{ KJ/mol}$ となるような化合物を、本発明の
ラジカルを捕捉できる化合物に選ぶと好結果が得られる。その ΔH の好
ましい値は $-25 \sim 50 \text{ KJ/mol}$ であり、さらに好ましくは -20
 $\sim 50 \text{ KJ/mol}$ である。 ΔH が適切な範囲にあるラジカルを捕捉で
きる化合物を使用することが、本発明の目的にはより好ましい結果を与
20 える。



(H(生成熱)の計算方法)

分子力場法 (CHARMM力場: QUANTAプログラム) によるコンフォメーションサーチ後、エネルギーが最も低かった構造 (最安定構造) について半経験的分子軌道法 (AM1法: MOPACプログラム) により構造最適化を行い、Hを算出した。

前述の $\Delta\epsilon$ (SOMO) と ΔH がともに適切な範囲ににある化合物を、ラジカルを捕捉できる化合物として使用することが好ましい。

次に本発明の反応条件について説明する。

10 本発明のラジカルを捕捉できる化合物、ないし反応系中でラジカルを捕捉できる化合物になる化合物の使用量は、出発物質である炭化水素 100重量部に対して、通常、0.00001~5.0重量部の範囲であり、好ましくは、0.0001~0.1重量部の範囲である。

酸化剤としての酸素含有気体としては、通常、空気が用いられるが、
15 酸素や酸素と窒素の任意の混合ガスを用いてもよい。

反応は、通常、常圧下で行なえばよいが、必要に応じて、加圧下に行なってもよい。反応温度は、通常、40~120℃の範囲であるが、好ましくは、50~100℃の範囲である。

また、本反応は固体または水溶液とした塩基性化合物の共存下に行なっても良い。塩基性化合物の例としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カリウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム等を挙げる事ができる。反応に用いる塩基性化合物の量は、出発物質である炭化水素 100重量部
20 に対して、通常、0.0001~10.0重量部、好ましくは0.001~5.0重量部である。
25

本発明による反応は、回分式、連続式のいずれでも行なうことができる。回分式で反応を行なう場合は、出発物質である炭化水素が反応温度で液体であれば、

5 それに前記ラジカルを捕捉できる化合物ないし反応系中でラジカルを捕捉できる化合物になる化合物を加え、加熱攪拌下に、通常、空気を吹き込むことによって、酸化反応を行なう。必要であれば、反応に不活性な有機溶剤を反応溶剤として用いてもよい。他方、出発物質であるアリールアルキル炭化水素が反応温度で固体であれば、不活性な有機溶剤に溶解させて、溶液とし、それに前記ラジカルを捕捉する化合物ないし反
10 系中でラジカルを捕捉できる化合物になる化合物を加え、加熱攪拌下に、空気を吹き込んで、酸化反応を行なえばよい。

更に、本発明においては、必要に応じて、反応の開始に際して、炭化水素に、これに対応する少量のヒドロペルオキシドを開始剤として存在させてもよい。

15 また、必要に応じて遷移金属錯体等の触媒を併用することも可能である。触媒を固定床に形成し、出発物質である炭化水素又はその溶液と空気を混合しつつ、この固定床を通過させてもよい。

本発明の方法によれば、目的とするヒドロペルオキシドは、反応終了後、必要に応じて、触媒を濾別した後、得られた反応混合物を蒸留等の
20 通常の手段によって、反応混合物から容易に回収することができる。

実施例

以下にアリールアルキル炭化水素からの有機ヒドロペルオキシド類の製造を実施例として説明する。しかし、本発明はこれら実施例により何
25 ら限定されるものではない。

実施例 1

クメン 144 g とクメンヒドロペルオキシド 36 g の混合物に 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシを 18 mg 加えたところ全量が溶解した。これに 0.05 重量%炭酸ナトリウム水溶液 90 g を加え

、この混合物を 6 K 加圧下 105 °C に加熱し、強攪拌しながら、空気を
400 ml / 分の割合にて吹き込み
、3 時間、クメンを空気酸化した。

反応開始から 3 時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメ
5 トリー及びガスクロマトグラフィーにより求めたところ 5.0 重量% /
hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択
率を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ 91 mol% であっ
た。

なお、使用されている 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシ
10 シと、クメンに対応するクメンラジカルについて $\Delta \epsilon$ (SOMO) 及び
エンタルピー (ΔH) を計算すると、それぞれ 0.2 eV、及び -6.
4 KJ / mol であった。

実施例 2

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシに代えて、ジト-ブ
15 チルニトロキシドを添加剤として用いた以外は、実施例 1 と同様に反応
を行なった。

反応開始から 3 時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメ
トリー及びガスクロマトグラフィーにより求めたところ 5.2 重量% /
hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択
20 率を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ 90 mol% であっ
た。

なお、使用されているジト-ブチルニトロキシドと、クメンに対応す
るクメンラジカルとの間のエンタルピー (ΔH) を計算すると、-15.
.0 KJ / mol であった。

25 実施例 3

2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジノオキシに代えて、N-ヒ
ドロキシフタルイミドを添加剤として用いた以外は、実施例 1 と同様に
反応を行なった。

反応開始から 3 時間のヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー

及びガスク

ロマトグラフィーにより求めたところ 5.0 重量%/hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ 87 mol% であった。

5 実施例 4

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシに代えて、ニトロソジスルフォネートのジカリウム塩を添加剤として用いた以外は、実施例 1 と同様に反応を行なった。

10 反応開始から 3 時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求めたところ 5.1 重量%/hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ 89 mol% であった。

実施例 5

15 クメン 126 g とクメンヒドロペルオキシド 54 g の混合物に 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールを 50 mg 加えたところ全量が溶解した。

これに精製水 5.6 g を加え、この混合物を 6 K 加圧下 105 °C に加熱し、強攪拌しながら空気を 400 ml/分の割合にて吹き込み、滞留時
20 間 1 時間の連続反応でクメンを酸化した。

反応開始から 4, 5, 6 時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求め、平均したところ 3.7 重量%/hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求め、平均し
25 たところ 92 mol% であった。

実施例 6

実施例 5 において 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールに代えてビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル)-セバケートを 36 mg 加えた以外は実施例 5 と同様に反応を行った。

反応開始から 4, 5, 6 時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求め、平均したところ 3.8 重量%/hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求め、平均したところ 90 mol% であった。

実施例 7

クメン 122 g とクメンヒドロペルオキシド 53 g の混合物に純水 5 g、及び 2, 4, 6-トリフェニルフェノールを 36 mg 加えたところ全量が油相に溶解した。この混合物を 6 K 加圧下 105 °C に加熱し、強

10 攪拌しながら、空気を 180 ml/分の割合にて吹き込み、クメンを空気酸化した。

保持時間が 1 時間の連続反応となるように、クメン 122 g とクメンヒドロペルオキシド 53 g の混合物に 2, 4, 6-トリフェニルフェノールを 36 mg 溶解したものを 175 g/時間の割合で、また純水を 5

15 g/時間の割合で反応容器に圧力ポンプで注入した。反応液はオーバーフローにより別容器に集め、反応開始から 4 時間以上経過後、1 時間毎に 3 回、回収した。

クメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求め、3 回の平均をとったところ 3.8 重量%/hr

20 であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求め、3 回の平均をとったところ 89 mol% であった。

なお、使用されている 2, 4, 6-トリフェニルフェノールから生成すると考えられる 2, 4, 6-トリフェニルフェノキシラジカルと、ク

25 メンに対応するクメンラジカルとの間の $\Delta \epsilon$ (SOMO) 及びエンタルピー (ΔH) を計算すると、0.4 eV 及び 16.5 KJ/mol であった。

実施例 8

2, 4, 6-トリフェニルフェノールに代えて、2, 6-ジ-tert-ブ

チル-4-メチルフェノールを添加剤として用いた以外は、実施例7と同様に反応を行な
った。

- クメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマト
5 トグラフィーにより求め、3回の平均をとったところ3.5重量%/hr
であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率
を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ90mol%であった
。

実施例9

- 10 クメン122gとクメンヒドロペルオキシド53gの混合物に純水5
g、及びトリフェニルホスフィンオキシドを36mg加えたところ全量
が油相に溶解した
。この混合物を6K加圧下105℃に加熱し、強攪拌しながら、空気を
180ml/分の割合にて吹き込み、クメンを空気酸化した。
15 保持時間が1時間の連続反応となるように、クメン122gとクメンヒ
ドロペルオキシド53gの混合物にトリフェニルホスフィンオキシドを
36mg溶解したものを175g/時間の割合で、また純水を5g/時
間の割合で反応容器に圧力ポンプで注入した。反応液はオーバーフロー
により別容器に集め、反応開始から4時間以上経過後、1時間毎に3回
20 、回収した。

- クメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマト
トグラフィーにより求め、3回の平均をとったところ4.5重量%/hr
であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率
を高速液体クロマトグラフィーにより求め、3回の平均をとったところ
25 90mol%であった。

実施例10

トリフェニルホスフィンオキシドに代えて、トリ-*t*-ブチルホスフィ
ンオキシドを添加剤として用いた以外は、実施例9と同様に反応を行な
った。

クメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求め、3回の平均をとったところ3.5重量%/hrであった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ90mol%であった

5。

比較例 1

実施例 1 において、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシを用いずに実施例 1 と同様に反応を行なった。

10 反応開始から3時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求めたところ5.5重量%/hrであった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ84mol%であった。

比較例 2

15 比較例 1 において、反応温度を100℃にした以外は比較例 1 と同様に反応を行なった。

反応開始から3時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求めたところ4.1重量%/hrであった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラ
20 フィーにより求めたところ88mol%であった。

比較例 3

実施例 5 において、2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジノールを用いずに実施例 5 と同様に反応を行った。

25 反応開始から4, 5, 6時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求め、平均したところ5.5重量%/hrであった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求め、平均したところ86mol%であった。

比較例 4

比較例 3 において反応温度を 100℃にした以外は比較例 3 と同様に反応を行った。

5 反応開始から 4, 5, 6 時間のクメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求め、平均したところ 3.9 重量%/hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求め、平均したところ 89 mol% であった。

比較例 5

10 実施例 7 において、2, 4, 6-トリフェニルフェノールを用いずに実施例 7 と同様に反応を行った。

クメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求め、3 回の平均をとったところ 5.5 重量%/hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率
15 を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ 86 mol% であった。

比較例 6

比較例 5 において、反応温度を 100℃にした以外は比較例 5 と同様に反応を行なった。

20 クメンヒドロペルオキシド蓄積速度をヨードメトリー及びガスクロマトグラフィーにより求め、3 回の平均をとったところ 3.9 重量%/hr であった。さらにその間に生成したクメンヒドロペルオキシドの選択率を高速液体クロマトグラフィーにより求めたところ 88 mol% であった。

25

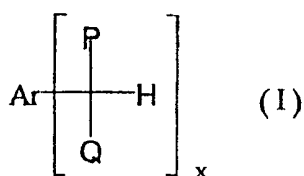
産業上の利用可能性

以上のように、本発明によれば、ラジカルを捕捉できる化合物の存在下で炭化水素を酸素含有気体によって酸化することによって、対応するヒドロペルオキシド類の選択率を向上させることができる。

請求の範囲

1. 少なくとも一つのラジカルを捕捉できる化合物の存在下で、炭化水素を酸素含有気体にて酸化して、対応するヒドロペルオキシド類に選択的に転化することを特徴とするヒドロペルオキシド類の製造方法。

2. 炭化水素が一般式 (I)



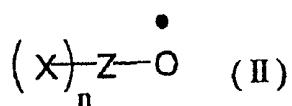
(式中、P 及び Q は、水素又はアルキル基を示し、相互に同じであってもよく、異なってもよく、x は 1 ~ 3 の整数を示し、Ar は x 個の芳香族炭化水素基を示す。) で表されるアリールアルキル炭化水素を酸素含有気体にて酸化して、対応するアリールアルキルヒドロペルオキシド類に選択的に転化することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 一般式 (I) で表されるアリールアルキル炭化水素がクメン、サイメン、m-ジイソプロピルベンゼン、p-ジイソプロピルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、イソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、イソプロピルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル又はこれらの 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の方法。

4. アリールアルキル炭化水素がクメンである請求の範囲第 3 項記載の方法。

5. ラジカルを捕捉できる化合物が、酸素，窒素，リン，イオウ，炭素またはケイ素のラジカル、あるいは反応系中でそれらのラジカルを生成する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 ないし 4 項記載の方法。

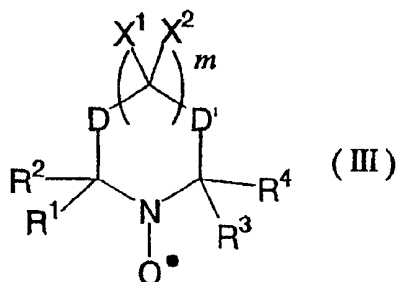
6. ラジカルを捕捉できる化合物が、酸素ラジカル、または反応系中で酸素ラジカルを生成する化合物であることを特徴とする、請求の範囲第5項記載の方法。
7. ラジカルを捕捉できる化合物が、窒素ラジカル、または反応系中で窒素ラジカルを生成する化合物であることを特徴とする、請求の範囲第5項記載の方法。
8. ラジカルを捕捉できる化合物が、リンラジカル、または反応系中でリンラジカルを生成する化合物であることを特徴とする、請求の範囲第5項記載の方法。
- 10 9. ラジカルを捕捉できる化合物が、ホスフィンオキシドまたは反応系中でホスフィンオキシドを生成する化合物であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の方法。
- 10 10. ラジカルを捕捉できる化合物が、イオウラジカル、または反応系中でイオウラジカルを生成する化合物であることを特徴とする、請求の範囲第5項記載の方法。
- 15 11. ラジカルを捕捉できる化合物が、炭素ラジカル、または反応系中で炭素ラジカルを生成する化合物であることを特徴とする、請求の範囲第5項記載の方法。
12. ラジカルを捕捉できる化合物が、ケイ素ラジカル、または反応系中でケイ素ラジカルを生成する化合物であることを特徴とする、請求の範囲第5項記載の方法。
- 20 13. ラジカルを捕捉できる化合物が、一般式(II)



- (式中、Zは窒素、イオウまたはリンを示し、Xは任意の置換基を示す。nはZの価数を満たす1～4の整数を示す。)で表される化合物、または反応系中で一般式(II)で表される化合物を生成する化合物であるこ
- 25

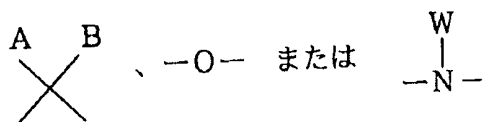
とを特徴とする請求の範囲第6項記載の方法。

14. 一般式 (III)



(式中、 m は0～3の整数を示し、 $-D-$ 、 $-D'-$ は各々独立に、

5



を示す。 A 、 B 、 $X1$ 、 $X2$ 、 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ 、及び W は各々独立に、水素または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示し、さらに各環員炭素原子または各環員窒素原子は、隣接する原子間で二重結合を形成してもよい。)

10 で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第13項記載の方法。

15 15. ラジカルを捕捉できる化合物が、 $X1$ 、 $X2$ 、 A 、 B のいずれかの基を介して2つ以上の一般式(III)の構造が架橋されている構造の化合物であることを特徴とする請求の範囲第14項記載の方法。

16. 一般式 (III) における水素またはその他の置換基が、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、イソチオシアン酸基、 $-COORa$ (ここで Ra は水素、アルキル基、アリール基を示す。)、(ジ)アルキルアミノアルキル基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、 $-CONRbRc$ (ここで、 Rb 、 Rc は各々独立に水素、アルキル基、アリール基)、オキソ基 (

20

=O)、マレイミド基、リン酸基、=NH基または二価の基であることを特徴とする請求の範囲第15項記載の方法。

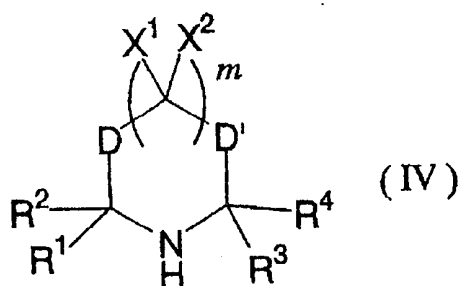
17. 一般式(III)において、R1、R2、R3、R4がアルキル基であることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の方法。

- 5 18. 一般式(III)で表される化合物が2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジノオキシラジカル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジニルオキシ、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジノオキシ)-セバケートまたは2, 2, 5, 5-テトラアルキルピロリジノオキシラジカルであることを特徴とする請求の
10 範囲第17項記載の方法。

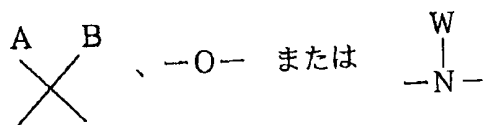
19. ラジカルを捕捉できる化合物が、ヒンダードフェノールであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

20. ラジカルを捕捉できる化合物が、2級アミンであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。

- 15 21. 2級アミンが一般式(IV)



(式中、mは0～3の整数を示し、-D-、-D'- は各々独立に、



- を示す。A、B、X1、X2、R1、R2、R3、R4、及びWは各々独立に
20 、水素または水素または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ

素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示し、さらに各環員炭素原子または各環員窒素原子は、隣接する原子間で二重結合を形成してもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第20項記載の方法。

- 5 22. 2級アミンが、X1, X2、A、Bのいずれかの基を介して2つ以上の一般式(IV)の構造が架橋されている構造の化合物であることを特徴とする請求の範囲第21項記載の方法

23. 一般式(IV)における水素または他の置換基が、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、イソチオシアン酸基、
10、-COORa(ここでRaは水素、アルキル基、アリール基を示す。)、
、(ジ)アルキルアミノアルキル基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、
アルコキシ基、アリールアルコキシ基、-CONRbRc(ここで、Rb、
Rcは各々独立に水素、アルキル基、アリール基)、オキソ基(=O)
15、マレイミド基、リン酸基、=NH基または二価の基であることを特徴とする請求の範囲第21項記載の方法。

24. 一般式(IV)において、R1、R2、R3、R4がアルキル基であることを特徴とする請求の範囲第21ないし23項記載の方法。

25. 一般式(IV)で表される化合物が2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジノール、
20、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジニル)-セバケートまたは2, 2, 5, 5-テトラアルキルピロリジンであることを特徴とする請求の範囲第24項記載の方法。

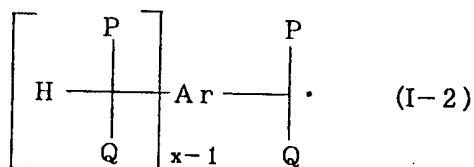
26. ラジカルを捕捉できる化合物と、捕捉を目指すラジカルのSOMOエネルギーレベルを、MNDO-PM3法で計算によって得て、その
25 差をラジカルを捕捉できる化合物の選択に用いる請求の範囲第1項記載の方法。

27. ラジカルを捕捉できる化合物と、捕捉を目指すラジカルとのSOMOエネルギーの差($\Delta\epsilon$ (SOMO))が、MNDO-PM3法で計算して10 eV以下であることを特徴とする請求の範囲第26項記載の

方法。

28. ラジカルを捕捉できる化合物と、酸化される炭化水素に対応する下記式のラジカルとのSOMOエネルギーの差($\Delta \epsilon$ (SOMO))が、MNDO-PM3法で計算して0 eV以上10 eV以下であるものこ

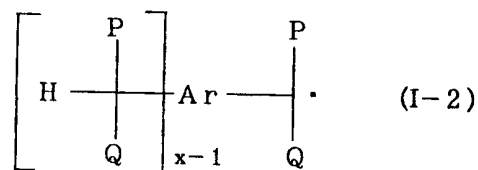
5 とを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。



(式中、P及びQは、水素又はアルキル基を示し、相互に同じであってもよく、異なってもよく、xは1～3の整数を示し、Arはx価の芳香族炭化水素基を示す。)

10 29. ラジカルを捕捉できる化合物として、酸化される炭化水素に対応する下記式のラジカルとの結合を切断して再び元のラジカルを捕捉する化合物と被捕捉ラジカルを生成するためのエンタルピー(ΔH)計算値が通常-30～50 KJ/molである化合物を使用することを特徴とする請求の範囲第1、26、27または28項に記載の方法。

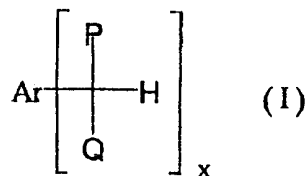
15



(式中、P及びQは、水素又はアルキル基を示し、相互に同じであってもよく、異なってもよく、xは1～3の整数を示し、Arはx価の芳香族炭化水素基を示す。)

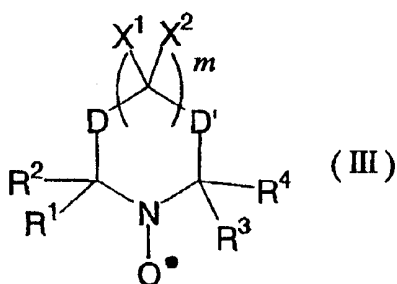
30. 少なくとも一つのニトロキシドラジカルの存在下で、一般式(I)
20)で表されるアリールアルキル炭化水素を酸素含有気体にて酸化して、対応するアリールアルキルヒドロペルオキシド類に選択的に転化するヒ

ドロペルオキシド類の製造方法。

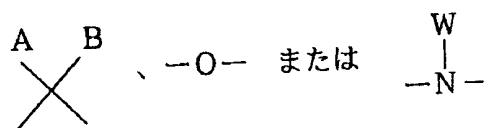


(式中、P 及び Q は、水素又はアルキル基を示し、相互に同じであってもよく、異なってもよく、x は 1～3 の整数を示し、Ar は x 価の芳香族炭化水素基を示す。)

3 1. ニトロキシドラジカルが下記一般式 (III)



(式中、m は 0～3 の整数を示し、-D-、-D'- は各々独立に、

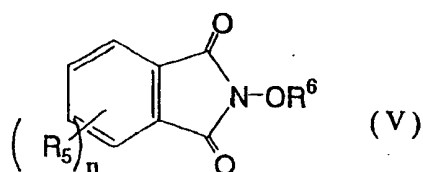


10 を示す。A、B、X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、及び W は各々独立に、水素または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示し、さらに各環員炭素原子または各環員窒素原子は、隣接する原子間で二重結合を形成してもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第 30 項記載の方法。

3 2. ニトロキシドラジカルに代えて、反応系中でニトロキシドラジカ

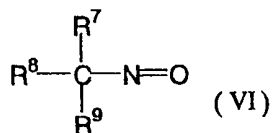
ルになる化合物を反応系に存在させることを特徴とする請求の範囲第 30 項の方法。

33. ニトロキシドラジカルになる化合物が一般式 (V), (VI) 及び (VII) から選ばれた少なくとも一つの化合物である請求の範囲第 532 項の方法。

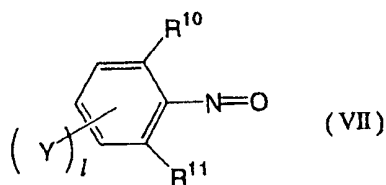


(式中、n は 0 ~ 4 の整数を示し、R5、R6 は各々独立に、水素、または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示す。)

10



(式中、R7、R8 及び R9 は各々独立に水素、または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示す。)



15 (式中、l は 0 ~ 3 の整数を示し、Y、R10、R11 は各々独立に、水素、または水素、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ケイ素及びハロゲンから選ばれた元素を含む置換基を示す。)

34. 炭化水素がクメンである請求の範囲第 30 項記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07C409/10, 409/00, 407/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ 409/00-44, 407/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 48-49735, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), July 13, 1973 (13. 07. 73) (Family: none)	1-34

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 27, 1998 (27. 07. 98)

Date of mailing of the international search report

August 4, 1998 (04. 08. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁶ C07C409/10, 409/00, 407/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁶ 409/00-44, 407/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 48-49735, A (三井石油化学工業株式会社) 13. 7月. 1973 (13. 07. 73) (ファミリーなし)	1-34
☐ C欄の続きにも文献が列举されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
27. 07. 98	04.08.98	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)	藤森 知郎	
郵便番号100-8915	4H 9357	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3444	