(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C07C 409/10

(45) 공고일자 2003년03월29일
(11) 등록번호 10-0378205
(24) 등록일자 2003년03월18일

(21) 출원번호 10-1999-7001822
(22) 출원일자 1999년03월04일
번역문 제출일자 1999년03월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP1998/02935
(86) 국제출원출원일자 1998년06월30일

(65) 공개번호 특2000-0068449
(43) 공개일자 2000년11월25일
(87) 국제공개번호 WO 1999/02491
(87) 국제공개일자 1999년01월21일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 핀랜드, 인도네시아, 대한민국, 러시아, 싱가포르, 미국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 97-183291 1997년07월09일 일본(JP)

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 지요다구 가스미가세키 3-2-5

(72) 발명자
마쓰이시게까즈
일본국야마구찌켄구가군와끼쪼와끼6-1-2미쓰이가가쿠가부시키가이샤내
구로다히로시
일본국야마구찌켄구가군와끼쪼와끼6-1-2미쓰이가가쿠가부시키가이샤내
히로까네노부야
일본국야마구찌켄구가군와끼쪼와끼6-1-2미쓰이가가쿠가부시키가이샤내
마끼오하루유끼
일본국야마구찌켄구가군와끼쪼와끼6-1-2미쓰이가가쿠가부시키가이샤내
다까이도시히로
일본국야마구찌켄구가군와끼쪼와끼6-1-2미쓰이가가쿠가부시키가이샤내
가또고지
일본국야마구찌켄구가군와끼쪼와끼6-1-2미쓰이가가쿠가부시키가이샤내
후지따데루노리
일본국야마구찌켄구가군와끼쪼와끼6-1-2미쓰이가가쿠가부시키가이샤내
가미무라마꼬또
일본국야마구찌켄구가군와끼쪼와끼6-1-2미쓰이가가쿠가부시키가이샤내

(74) 대리인
문기상
문두현
조기호

심사관 : 고태욱

(54) 하이드로퍼옥사이드류 제조방법

요약

본 발명은 탄화수소를 특정 화합물의 존재하에서 산소함유 기체로 산화하여, 대응하는 하이드로퍼옥사이드류로 선택적으로 전화하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법에 관한 것이다. 상기 특정의 화합물은 라디칼을 포착할 수 있는 화합물이며, 그 바람직한 예로는 산소, 질소, 인, 황, 탄소 또는 규소의 라디칼, 또는 반응계 중에서 이들 라디칼을 생성하는 화합물을 들 수 있다. 본 발명은 큐멘, 사이멘, m-디이소프로필벤젠, p-디이소프로필벤젠, 1,3,5-트리이소프로필벤젠, 이소프로필나프탈렌, 디이소프로필나프탈렌, 이소프로필비페닐, 디이소프로필비페닐 등의 아릴알킬 탄화수소를 포함한 탄화수소의 산화에 적용할 수 있다.

색인어

하이드로퍼옥사이드류, 라디칼

명세서

기술분야

본 발명은 탄화수소를 산소함유 기체로 산화하여, 대응하는 하이드로퍼옥사이드류로 선택적으로 전화시키는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

탄화수소를 촉매의 부존재하에 산소함유 기체로 산화하여, 대응하는 하이드로퍼옥사이드류를 제조하는 것은 자동산화 기술로서 공지되어 있다. 그러나 이 반응에서는 하이드로퍼옥사이드류의 축적속도를 올리기 위해서 반응온도를 높일 필요가 있다. 그런데 축적속도를 올리기 위해서 반응온도를 높이면 생성물인 하이드로퍼옥사이드류가 열분해되어, 그 선택율이 저하된다. 즉 축적속도와 선택율 사이에는 한쪽을 올리면 다른 쪽이 낮아지는 관계에 있으므로, 그 양쪽을 높은 수준으로 유지할 수 없었다.

축적속도 및/또는 선택율에 영향을 주기 위하여, 촉매의 존재하에 탄화수소를 산소함유 기체로 산화하여, 대응하는 하이드로퍼옥사이드류를 제조함도 시도 되었다(예를들면 특공소55-50020호).

본 발명자들은 축적속도와 선택율의 관계를 타파하여 실용적인 축적속도를 유지하면서 높은 선택율을 얻을 수 있는 방법이 있다고 확신하여 예의 연구를 거듭한 결과, 그 과제를 해결할 수 있는 발명에 도달하게 되었다.

본 발명에 의하면 탄화수소를 산소함유 기체로 산화할 때, 특정 화합물의 존재하에서 행하면, 이 탄화수소를 대응하는 하이드로퍼옥사이드류로 효과적으로 전화시킬 수 있음을 발견하여 본 발명에 이른 것이다.

즉 본 발명은 특정 화합물의 존재하에 탄화수소를 산소함유 기체로 산화하여, 대응하는 하이드로퍼옥사이드류를 높은 선택율로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

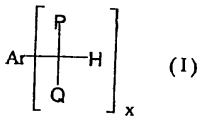
본 발명에 의한 하이드로퍼옥사이드류 제조방법은 탄화수소를 산소함유 기체로 산화할 때, 특정의 화합물로써 라디칼을 포착할 수 있는 화합물을 사용함으로써 아주 높은 선택율을 달성할 수 있음에 기초한 것이다. 본 발명은 라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 존재하에, 탄화수소를 산소함유 기체로 산화하여, 이 탄화수소를 대응하는 하이드로퍼옥사이드류로 선택적으로 전화시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 실시를 위한 최량의 형태

출발원료인 탄화수소는 2급탄소를 갖는 파라핀, 올레핀, 시클로파라핀, 아릴알킬 탄화수소를 들 수 있으며, 구체적인 예로는 바람직하게는 2급 탄소를 갖는 파라핀으로서 이소부탄 등, 올레핀으로서 펜텐, 이소부텐 등, 시클로파라핀으로서 시클로펜탄, 시클로헥산 등, 아릴알킬 탄화수소로서 큐멘, 사이멘 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

아릴알킬 탄화수소로서, 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

일반식(I)의 화합물



(I)

(식중, P 및 Q는 서로 동일 또는 상이해도 좋은 수소 또는 알킬기를 나타내고, x는 1~3의 정수를 나타내며, Ar은 x가의 방향족 탄화수소기를 나타냄)

으로 표시되는 화합물.

일반식(I)에 있어서, P 및 Q 중 적어도 하나가 알킬기인 것이 바람직하며, 모두가 알킬기인 것이 특히 바람직하다. 상기 알킬기로서는 메틸기가 특히 바람직하다. 또한 방향족 탄화수소기는 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 디페닐에테르 등으로부터 유도된 x가의 탄화수소기를 들 수 있지만, 벤젠 또는 나프탈렌으로부터 유도된 x가의 탄화수소기가 바람직하다.

따라서 본 발명에 있어서, 바람직한 아릴알킬 탄화수소의 구체적인 예로는 예를들면 큐멘, 사이멘, m-디이소프로필벤젠, p-디이소프로필벤젠 등의 디이소프로필벤젠류, 1,3,5-트리이소프로필벤젠 등의 트리이소프로필벤젠류, 에틸벤젠, sec-부틸벤젠, sec-부틸에틸벤젠, 이소프로필나프탈렌류, 2,6-디이소프로필나프탈렌 등의 디이소프로필나프탈렌류, 이소프로필비페닐류, 4,4'-디이소프로필비페닐 등의 디이소프로필비페닐류 또는 이들의 2종이상 혼합물을 들 수 있다. 그러나 이들에 한정되는 것은 아니다. 이중에서 큐멘이 특히 바람직하다.

본 발명의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물이란 라디칼 포착능력을 갖는 화합물을 말하며, 화합물 자체가 포착능력을 갖는 것이든, 반응조건하에서 화합물에 포착능력이 생성되는 것이든 관계없다.

본 발명의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물로는 산소, 질소, 인, 황, 탄소, 규소의 라디칼, 또는 반응계 중에서 이들 라디칼을 생성하는 화합물을 들 수 있다.

본 발명의 제조방법에서는, 실온에서 안정한 라디칼을 사용하여도 좋고, 또는 반응조건하에서 라디칼을 생성하는 화합물을 사용하여도 좋다.

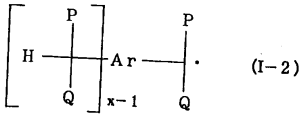
탄화수소를 산소함유 기체로 산화하는 반응에서는 각종의 부생물이 생성된다. 큐멘을 자동산화할 때를 예로 들면, 부생물로써 디메틸페닐카비놀, 아세토페논, 디큐밀퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 반응과정에서는 큐밀 라디칼, 큐멘하이드로퍼옥시 라디칼 등의 알킬 라디칼, 하이드록시 라디칼 등이 존재하는 것으로 추정된다. 본 발명에서는 라디칼을 포착할 수 있는 화합물이 부생물 생성반응을 유인하는 라디칼을 포착하는 등, 이들 라디칼에 어떤 작용을 하는 결과, 원료 탄화수소에 대응하는 하이드로퍼옥사이드의 선택율이 향상되는 것으로 추정된다.

본 발명의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물을 선택할 때, 이 라디칼의 SOMO(Single Occupied Molecular Orbital) 에너지 레벨과, 포착되는 라디칼의 SOMO 에너지 레벨의 차이△ε(SOMO)의 값을 사용할 수 있다. SOMO 에너지 레벨은 하기의 방법으로 계산된다. 본 발명에서 바람직하게 사용되는 라디칼 또는 반응조건하 생성되는 라디칼은, 상기 SOMO 에너지 레벨의 차이△ε(SOMO)가 통상 0~10eV, 바람직하게는 0~4eV, 더욱 바람직하게는 0~1eV 인 것을 선택하는 것이 좋다.

예를들면 본 발명의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물과, 산화되는 탄화수소에 대응하는 라디칼(하기식 I-2)이 이하의 관계에 있는 것을 선택하는 것이 바람직하다.

$$\triangle\varepsilon(SOMO) = |\ \varepsilon a(SOMO) - \varepsilon b(SOMO)\ | = 0\sim 1eV$$

여기서, εa(SOMO)는 라디칼을 포착할 수 있는 화합물 또는 그로부터 생성되는 라디칼의 SOMO 에너지 레벨이고, εb(SOMO)는 산화되는 탄화수소에 대응하는 라디칼의 SOMO 에너지 레벨이다.



(I-2)

(식중, P 및 Q는 서로 동일 또는 상이해도 좋은 수소 또는 알킬기를 나타내고, x는 1~3의 정수를 나타내며, Ar은 x가의 방향족 탄화수소기를 나타냄.)

(ε(SOMO)의 계산방법)

반경험적 분자궤도법(MNDO-PM3법: MOPAC 프로그램)에 의해 라디칼의 구조계산을 행하여 ε(SOMO)을 산출한다.

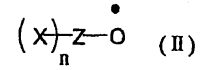
라디칼이 아닌 것은 대응하는 라디칼의 구조계산을 행하여 산출한다.

상기 △ε(SOMO)가 작을수록, 탄화수소 라디칼이 포착되기 쉬운 것을 나타내며, 통상 0~10eV, 바람직하게는 0~4eV, 더욱 바람직하게는 0~1eV 범위이다.

적절한 △ε(SOMO)값의 화합물을 사용함으로써, 상기 화합물을 첨가하지 않는 경우와 비교하여, 동일 축적속도에 있어서의 다른 반응의 하이드로퍼옥사이드의 선택율보다 더 높은 선택율을 갖는다. 그러므로 탄화수소를 선택적 또 고농도로 전화시킬 수 있다.

라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 구체적인 예로, 산소라디칼, 또는 반응계중에서 산소 라디칼을 생성하는 화합물을 들 수 있다.

본 발명의 산소 라디칼로서는, 일반식(II)



(II)

(식중, Z은 질소, 황 또는 인을 나타내고, X는 임의 치환기를 나타낸다. n은 Z의 가수를 만족하는 1~4의 정수를 나타냄.)

으로 표시되는 화합물, 또는 반응계 중에서 일반식(II)으로 표시되는 화합물을 생성할 수 있는 화합물을 예시할 수 있다.

일반식(II)의 치환기 X로는, 이하의 것을 예시할 수 있다.

X는 서로 동일 또는 상이해도 좋은 수소원자, 할로겐원자, 탄화수소기, 헤테로 환식 화합물 잔기, 산소함유기, 질소함유기, 붕소함유기, 황함유기, 인함유기, 또는 규소함유기이어도 좋고, 이들중의 2개이상이 서로 연결하여 환을 형성하여도 좋다.

할로겐원자로는 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다.

탄화수소기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 네오펜틸, n-헥실 등의 탄소원자수 1~30, 바람직하게는 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기; 비닐, 알릴, 이소프로페닐 등의 탄소원자 2~30, 바람직하게는 2~20의 직쇄상 또는 분기상 알케닐기; 에티닐, 프로파길 등의 탄소원자수 2~30, 바람직하게는 2~20의 직쇄상 또는 분기상의 알키닐기: 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 아다만틸 등의 탄소원자수 3~30, 바람직하게는 3~20의 환상 포화 탄화수소기; 시클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐 등의 탄소원자수 5~30의 환상 불포화 탄화수소기; 페닐, 벤질, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 페난트릴, 안트라세닐 등의 탄소원자수 6~30, 바람직하게는 6~20의 아릴기 등을 들 수 있다.

상기 탄화수소기는 수소원자가 할로겐으로 치환되어도 좋고, 이것의 예로는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로페닐, 클로로페닐 등의 탄소원자수 1~30, 바람직하게는 1~20의 할로겐 탄화수소기를 들 수 있다.

또한 상기 탄화수소기는 상술한 다른 탄화수소기로 치환되어 있어도 좋고, 예를들면 벤질, 큐밀 등의 아릴기 치환 알킬기, 톨릴, iso-프로필페닐, tert-부틸페닐, 디메틸페닐, 디-tert-부틸페닐 등의 알킬 치환 아릴기, 아릴기에 알콕시기, 아릴기 또는 아릴옥시기 등의 치환기가 치환된 치환 아릴기 등을 들 수 있다.

또한 상기 탄화수소기는 후술하는 헤테로 환식 화합물 잔기, 산소함유기, 질소함유기, 붕소함유기, 황함유기, 인함유기, 규소함유기를 더 포함하여도 좋다.

특히 바람직한 탄화수소기는 이들 중, 특히 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 네오펜틸, n-헥실 등의 탄소 원자수 1~30, 바람직하게는 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기; 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 페난트릴, 안트라세닐 등의 탄소원자수 6~30, 바람직하게는 6~20의 아릴기; 이들의 아릴기에 할로겐원자, 탄소원자수 1~30 바람직하게는 1~20의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소원자수 6~30 바람직하게는 6~20의 아릴기 또는 아릴옥시기 등의 치환기가 1~5 개 치환된 치환 아릴기이다.

헤테로 환식 화합물 잔기로는, 피롤, 피리딘, 피리미딘, 퀴노린, 트리아진 등의 질소함유 화합물, 퓨란, 피란 등의 산소함유 화합물, 티오펜 등의 황함유 화합물 등의 잔기, 및 이들의 헤테로 환식 화합물 잔기에 탄소원자수 1~30, 바람직하게는 1~20의 알킬기, 알콕시기 등의 치환기가 더 치환된 기 등을 들 수 있다.

산소함유기로는, 알콕시기, 아릴옥시기, 에스테르기, 아실기, 카복실기, 하이드록시기, 퍼옥시기, 카복실산 무수물기 등을 들 수 있다.

이들 중 알콕시기로는 탄소원자수 1~30의 알콕시기, 구체적으로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, iso-프로폭시, n-부톡시, iso-부톡시, tert-부톡시 등을 들 수 있다. 아릴옥시기로는 탄소원자수 6~30의 아릴옥시기, 구체적으로는 페녹시, 2,6-디메틸페녹시, 2,4,6-트리메틸페녹시 등을 들 수 있다.

에스테르기로는 탄소원자수 1~30의 에스테르기, 구체적으로는 아세틸옥시, 벤조일옥시, 메톡시카보닐, 페녹시카보닐, p-클로로페녹시카보닐 등을 들 수 있다.

아실기로는 탄소원자수 1~30의 아실기, 구체적으로는 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, p-클로로벤조일기, p-메톡시벤조일기 등을 들 수 있다.

질소 함유기로는 아미노기, 이미노기, 아미드기, 이미드기, 하이드라지노기, 하이드라조노기, 니트로기, 니트로소기, 시아노기, 이소시아노기, 시안산에스테르기, 아미디노기, 디아조기, 아미노기가 암모니움염으로 된 것을 들 수 있다.

이들 중 아미노기로는 탄소원자수 0~30의 아미노기, 구체적으로 디메틸아미노,에틸메틸아미노, 디페닐아미노 등을 들 수 있다.

이미노기로는 탄소원자수 1~30의 이미노기, 구체적으로는 메틸이미노, 에틸이미노, 프로필이미노, 부틸이미노, 페닐이미노 등을 들 수 있다. 아미드기로는 탄소원자수 1~30의 아미드기, 구체적으로는 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N-메틸벤즈아미드 등을 들 수 있다. 이미드기로는 탄소원자수 2~30의 이미드기, 구체적으로는 아세트이미드, 벤즈이미드 등을 들 수 있다.

붕소함유기로는 보란디일기, 보란트리일기, 디보라닐기 등을 들 수 있다.

황함유기로는 머카프토기, 티오에스테르기, 디티오에스테르기, 알킬티오기, 아릴티오기, 티오아실기, 티오에테르기, 티오시안산 에스테르기, 이소시안산 에스테르기, 설폰에스테르기, 설폰아미드기, 티오카복실기, 디티오카복실기, 설포기, 설포닐기, 설피닐기, 설페닐기 등을 들 수 있다.

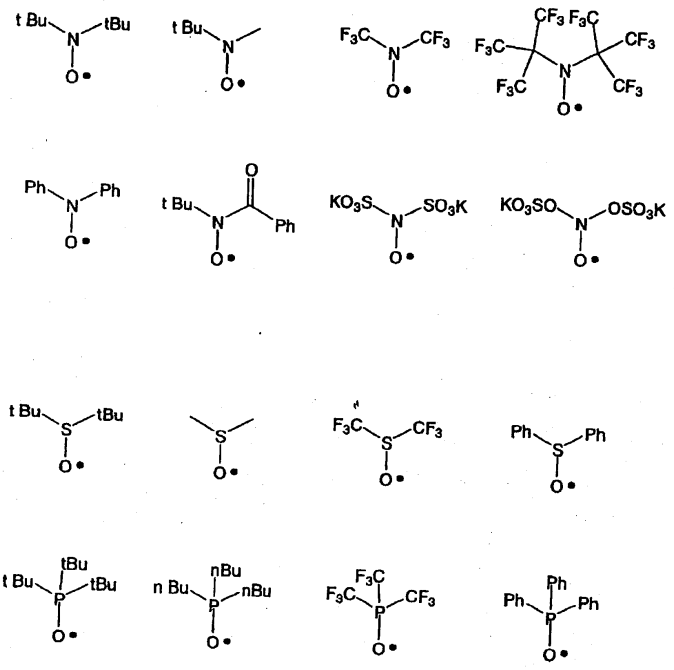
이 중에서 티오에스테르기로는 탄소원자수 1~30의 티오에스테르기, 구체적으로는 아세틸티오, 벤조일티오, 메틸티오카보닐, 페닐티오 카보닐 등을 들 수있다. 알킬티오기로는 탄소원자수 1~30의 알킬티오기, 구체적으로는 메틸티오, 에틸티오 등을 들 수 있다. 설폰아미드기로는 탄소원자수 0~30의 설폰아미드기, 구체적으로는 페닐설폰아미드, N-메틸설폰아미드, N-메틸-p-톨루엔설폰아미드 등을 들 수 있다. 아릴티오기로는 탄소원자수 6~30의 아릴티오기, 구체적으로는 페닐티오, 메틸페닐티오, 나프틸티오 등을 들 수 있다. 설폰에스테르기로는 탄소원자수 1~30의 설폰 에스테르기, 구체적으로는 설폰산메틸, 설폰산에틸, 설폰산페닐 등을 들 수 있다.

인산 함유기로는 포스피드기, 포스포릴기, 티오포스포릴기, 포스파토기 등을 들 수 있다.

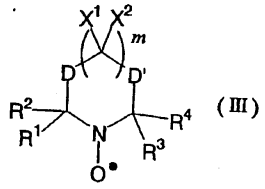
규소 함유기로는 실릴기, 실록시기, 탄화수소치환 실릴기, 탄화수소치환 실록시기 등, 구체적으로는 메틸실릴, 디메틸실릴, 트리메틸실릴, 에틸실릴, 디에틸실릴, 트리에틸실릴, 디페닐메틸실릴, 트리페니실릴, 디메틸페닐실릴, 디메틸-tert-부틸실릴, 디메틸(펜타플루오로페닐)실릴 등을 들 수 있다. 이들 중에서 메틸실릴, 디메틸실릴, 트리메틸실릴, 에틸실릴, 디에틸실릴, 트리에틸실릴, 디메틸페닐실릴, 트리페닐실릴 등이 바람직하다. 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리

페닐실릴, 디메틸페닐실릴이 특히 바람직하다. 탄화수소치환 실록시기로는 구체적으로 트리메틸실록시 등을 들 수 있다.

일반식(II) 화합물의 구체적인 예는 하기의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

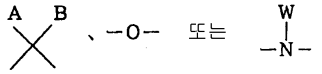


일반식(II)에서, Z가 질소인 니트로옥사이드 라디칼로는 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



(III)

(식중, m은 0~3의 정수를 나타내고, -D-, -D'-는 각각 독립적으로



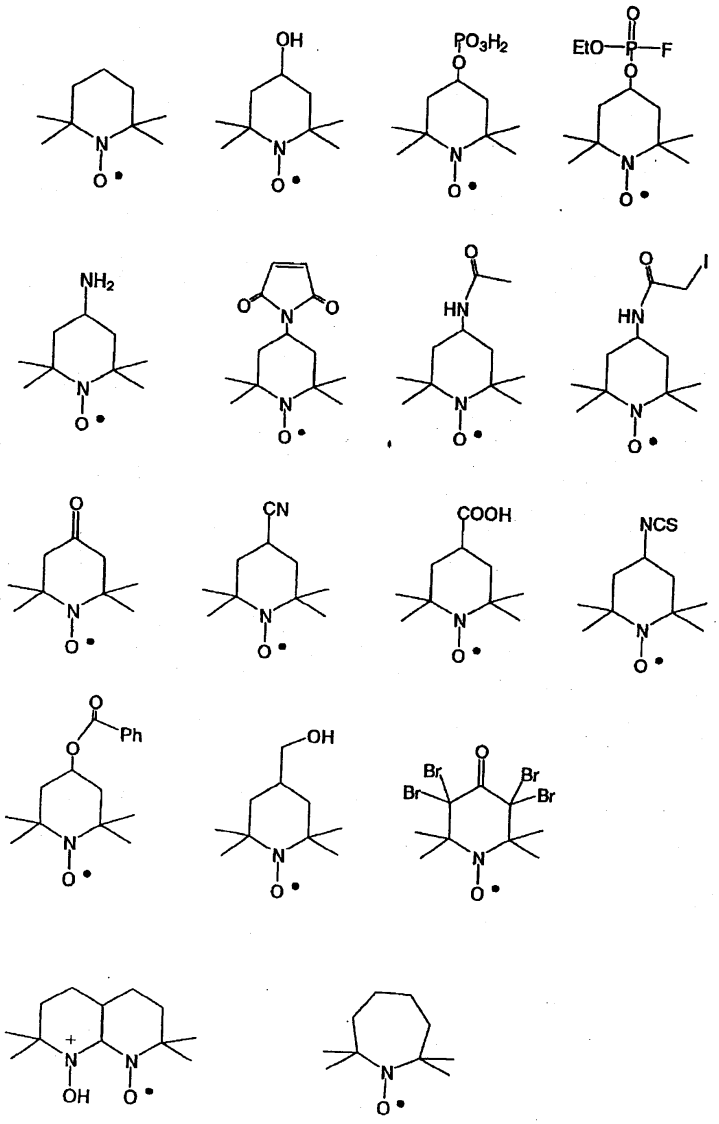
을 나타냄. A, B, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^4, 및 W는 각각 독립적으로 수소 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타내고, 또한 m이 0이고, 탄소에 결합된 A,B 중의 어느 하나 또는 질소에 결합된 W와, 인접하는 탄소에 결합된 A,B 중의 어느 하나 또는 질소에 결합된 W가 존재하지 않을 때는 D와 D'는 이중결합을 형성함.)

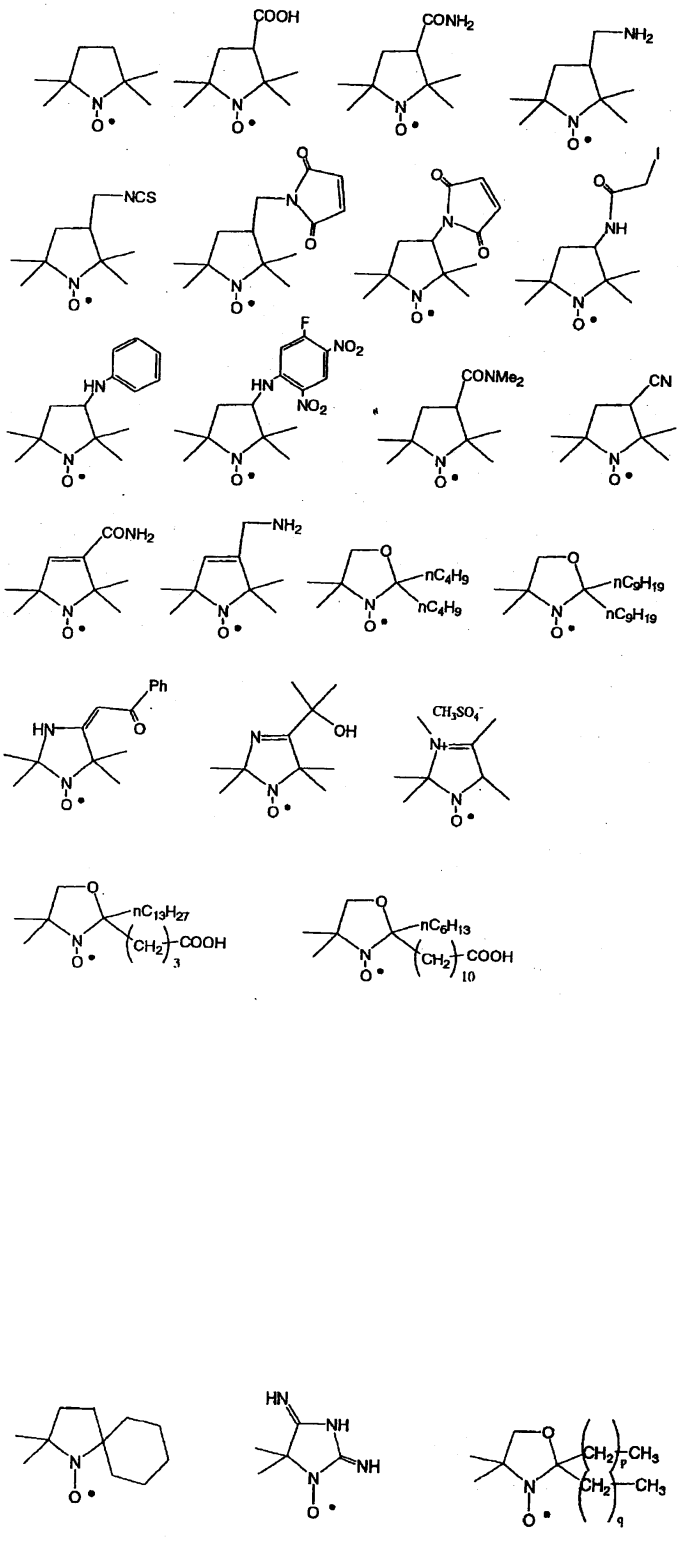
여기에서,일반식(III)의 치환기는, 상기 일반식(II)의 치환기 X로서 예시한 것과 동일한 기이여도 좋다. 바람직한 일반식(III)의 수소 또는 기타 치환기로는 수소, 알킬기, 아릴기, 할로겐, 시아노기, 아미노기, 이소티오시안산기, -$COOR_a$(여기서 R_a는 수소, 알킬기, 아릴기를 나타냄.), (디)알킬아미노알킬기, 수산기, 하이드록시알킬기, 알콕시기, 아릴알콕시기, -$CONR_bR_c$(여기서, R_b, R_c는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기), 옥소기(=O), 말레이미드기, 인산기, =NH기 또는 2가의 기를 들 수 있다.

일반식(III)에서, X^1, X^2, A, B, W 중의 어느 하나의 기를 통하여 2개 이상의 일반식(III)의 구조가 가교되어 있는 구조의 화합물이어도 좋다.

일반식(III)에서는, R^1,R^2,R^3, R^4가 모두 알킬기인 화합물이 바람직하다. 예를들면, 2,2,6,6-테트라알킬 피페리디노옥시 라디칼, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라알킬-피페리디닐옥시 라디칼, 비스-(2,2,6,6-테트라알킬 피페리디노옥실)-세바케이트 또는 2,2,5,5-테트라알킬 피롤리디노옥시 라디칼, 또는 이들에 상기의 기가 치환한 것을 바람직한 화합물로써 예시할 수 있다.

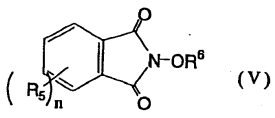
일반식(III) 화합물의 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.





(상기식에서 Me는 메틸기, Et는 에틸기, Ph는 페닐기를 나타냄. 이하 본 발명에서는 동일함. 또한 p 및 q는 각각 0~30의 정수를 나타냄.)

반응조건하에서 니트로옥사이드 라디칼로 되는 화합물로는 반응조건하에서 상기 일반식(III)으로 표시되는 니트로옥사이드 라디칼로 되는 화합물을 사용하여도 좋고, 하기 일반식(V),(VI),(VII)으로 표시되는 화합물을 사용하여도 좋다.



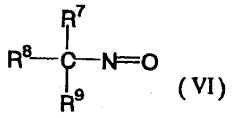
(V)

(식중, n은 0~4의 정수를 나타내며, R^5, R^6은 각각 독립적으로 수소, 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타냄.)

일반식(V)의 각 치환기는 상기 일반식(II)의 치환기 X로서 예시한 것과 동일한 기이어도 좋다. 바람직한 치환기로는 R^5는 할로겐, 알킬기, 아릴알킬기, 알콕시기 또는 아릴알콕시기가 좋고, R^6는 수소 또는 알킬기가 좋다.

일반식(V)의 치환기로인 할로겐으로는 F, Cl, Br 또는 I를 들 수 있다. 알킬기로는 탄소원자수 1~10 범위의 것이 바람직하며, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소아밀기 등을 들 수 있다. 아릴알킬기로는 큐밀기 등을 들 수 있다. 알콕시기로는 탄소원자수 1~10의 범위의 것이 바람직하며, 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, iso-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등을 들 수 있다. 아릴알콕시기로는 큐밀옥시기 등을 예시할 수 있다.

일반식(V) 화합물의 구체적인 예로는 N-하이드록시프탈이미드, N-메톡시프탈이미드 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

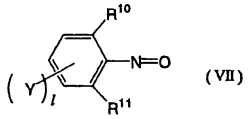


(VI)

(식중, R^7, R^8 및 R^9은 각각 독립적으로 수소, 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타냄.)

일반식(VI)의 각 치환기는 상기 일반식(II)의 치환기 X로서 예시한 것과 동일한 기이어도 좋다. 바람직한 치환기로는 R^7, R^8 및 R^9는 할로겐, 알킬기 또는 할로알킬기 등을 들 수 있다.

일반식(VI)의 치환기로인 할로겐으로는 F, Cl, Br 또는 I를 들 수 있다. 알킬기로는 탄소원자수 1~10 범위의 것이 바람직하며, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소아밀기 등을 들 수 있다. 할로알킬기의 예로는 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다.



(VII)

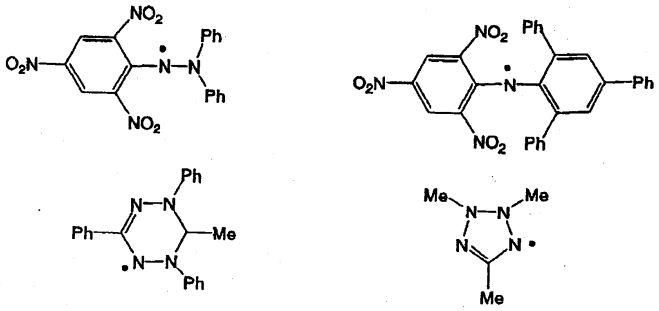
(식중, l은 0~3의 정수를 나타내며, Y, R^{10}, R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타냄.)

일반식(VII)의 각 치환기는 상기 일반식(II)의 치환기 X로서 예시한 것과 동일한 기이어도 좋다. 바람직한 치환기로는 할로겐, 알킬기, 아릴알킬기, 알콕시기 또는 아릴알콕시기 등을 들 수 있다.

할로겐으로는 F, Cl, Br 또는 I를 들 수 있다. 알킬기로는 탄소원자수 1~10 범위의 것이 바람직하며, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소아밀기 등을 들 수 있다. 아릴알킬기로는 큐밀기 등을 들 수 있다. 알콕시기로는 탄소원자수 1~30의 범위의 것이 바람직하며, 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, iso-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등을 들 수 있다. 아릴알콕시기로는 큐밀옥시기 등을 예시할 수 있다.

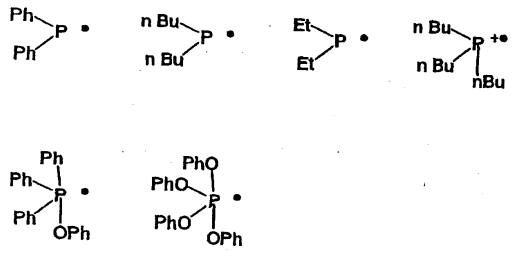
라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 구체적인 일례로는 질소 라디칼, 또는 반응계 중에서 질소 라디칼을 생성하는 화합물을 들 수 있다.

이들 라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.



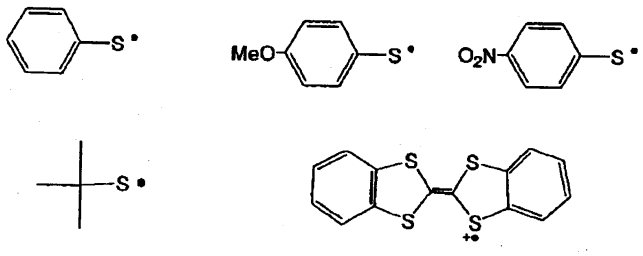
라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 구체적인 일례로는 인 라디칼, 또는 반응계 중에서 인 라디칼을 생성하는 화합물을 들 수 있다.

이들 라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.



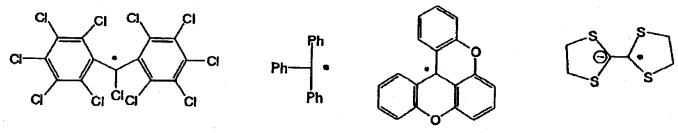
라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 구체적인 일례로는 황 라디칼, 또는 반응계 중에서 황 라디칼을 생성하는 화합물을 들 수 있다.

황 라디칼로서 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.



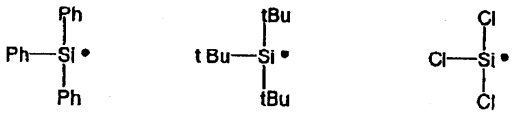
라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 구체적인 일례로는 탄소 라디칼, 또는 반응계 중에서 탄소 라디칼을 생성하는 화합물을 들 수 있다.

탄소 라디칼로서 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

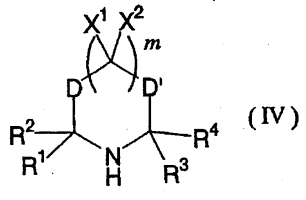


라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 구체적인 일례로는 규소 라디칼, 또는 반응계 중에서 규소 라디칼을 생성하는 화합물을 들 수 있다.

규소 라디칼로서 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

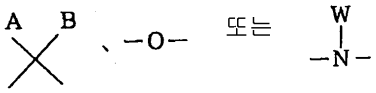


라디칼을 포착할 수 있는 화합물로서 2급 아민을 들 수 있으며, 바람직한 예로는 일반식(IV)으로 표시되는 2급 아민을 들 수 있다.



(IV)

(식중, m은 0~3의 정수를 나타내고, -D-, -D'-는 각각 독립적으로



을 나타내며, A, B, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^4, 및 W는 각각 독립적으로 수소 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타내고, 또한 m이 0이고, 탄소에 결합된 A,B 중의 어느 하나 또는 질소에 결합된 W와, 인접하는 탄소에 결합된 A,B 중의 어느 하나 또는 질소에 결합된 W가 존재하지 않을 때는 D와 D'는 이중결합을 형성함.)

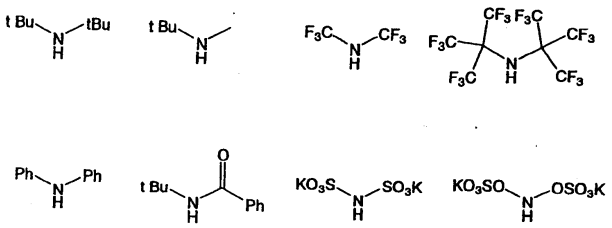
일반식(IV)의 치환기는, 상기 일반식(II)의 치환기 X로서 예시한 것과 동일한 기이여도 좋다. 바람직한 일반식(IV)의 수소 또는 다른 치환기로는 수소, 알킬기, 아릴기, 할로겐, 시아노기, 아미노기, 이소티오시안산기, $-COOR_a$(여기서 R_a는 수소, 알킬기, 아릴기를 나타냄.), (디)알킬아미노알킬기, 수산기, 하이드록시알킬기, 알콕시기, 아릴알콕시기, $-CONR_bR_c$(여기서, R_b, R_c는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기), 옥소기(=O), 말레이미드기, 인산기, =NH기 또는 2가의 기를 들 수 있다.

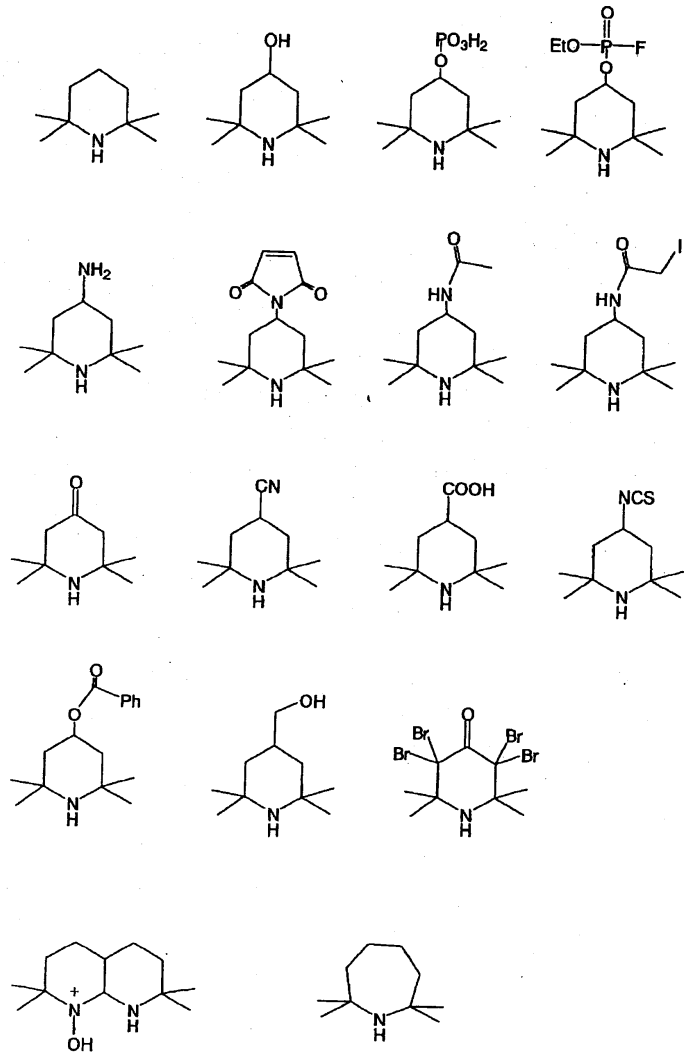
치환기는 서로 동일해도 상이해도 좋은 수소원자, 할로겐원자, 탄화수소기, 헤테로 환식 화합물 잔기, 산소함유기, 질소함유기, 붕소함유기, 황함유기, 인함유기, 또는 규소함유기를 나타내며, 이들 중 2개이상이 서로 연결하여 환을 형성해도 좋다.

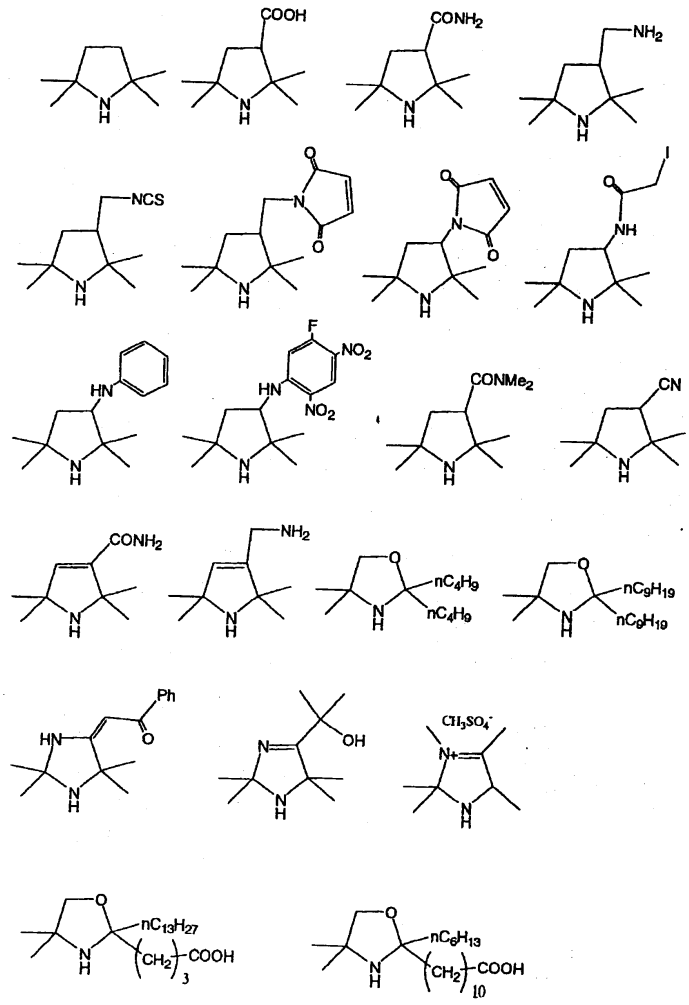
일반식(IV)에서, X^1, X^2, A, B, W 중의 어느 하나의 기를 통하여 2개 이상의 일반식(III)의 구조가 가교되어 있는 구조의 화합물이어도 좋다.

일반식(IV)에서는, R^1,R^2,R^3, R^4가 모두 알킬기인 화합물이 바람직하다. 예를들면, 2,2,6,6-테트라알킬 피페리딘, 2,2,6,6-테트라알킬-4-피페리디놀, 비스-(2,2,6,6-테트라알킬피페리디닐)-세바케이트 또는 2,2,5,5-테트라알킬 피롤리딘, 또는 이들에 상기의 기가 치환된 것 등을 들 수 있다.

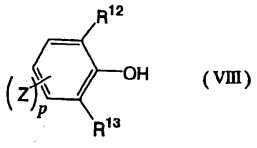
2급 아민의 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.




OH
PO3H2
EtO
P
F
NH2
HN
I
CN
COOH
NCS
Ph
Br
OH



라디칼을 포착할 수 있는 화합물로서 일반식(VIII)으로 표시되는 힌더드 페놀류를 들 수 있다.

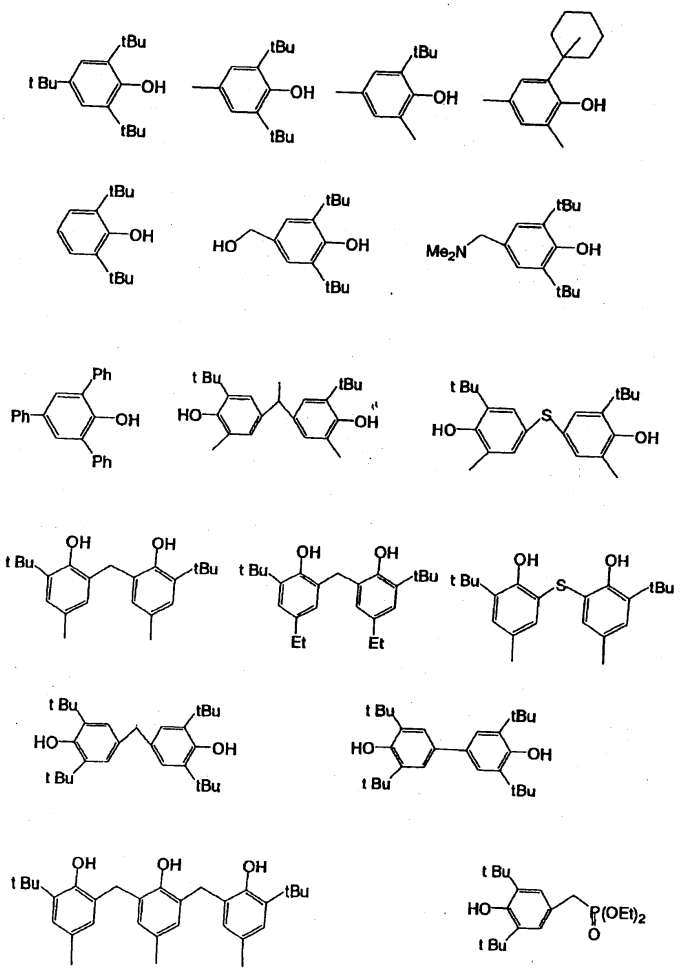


(식중, p는 0~3의 정수를 나타내며, R^{12} , 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 치환기를, Z은 수소 또는 기타 치환기를 나타냄.)

R^{12} , 및 R^{13} 은 탄소원자수 1~30의 알킬기, 또는 탄소원자수 6~30의 아릴기가 바람직하며, Z은 수소, 할로겐, 알킬기 또는 아릴기가 바람직하다.

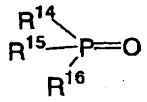
일반식(VIII)의 치환기는 상기 일반식(II)의 치환기 X로서 예시한 것과 동일한 기이여도 좋다.

일반식(VIII) 화합물의 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



라디칼을 포착할 수 있는 화합물로서 포스핀옥사이드를 들 수 있다. 본 발명의 포스핀옥사이드로는 하기 일반식(IX)으로 표시되는 포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.

일반식(IX)의 화합물

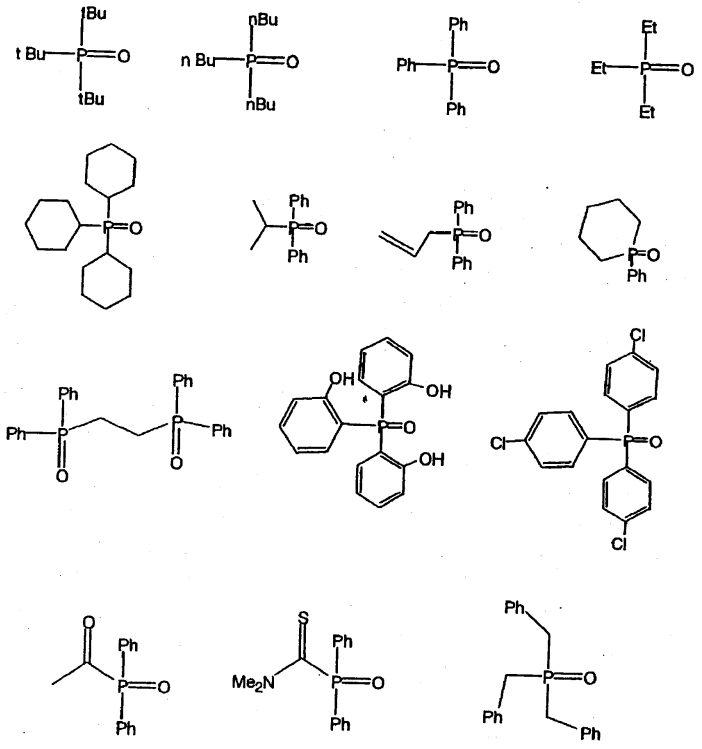


(IX)

(식중, R^{14} ,R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소, 또는 다른 치환기를 나타냄.)

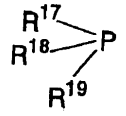
R^{14} ,R^{15} 및 R^{16} 은 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다. 일반식(IX)의 치환기는 상술한 일반식(II)의 치환기 X로서 예시한 것과 동일한 기이여도 좋다.

일반식(IX)의 화합물의 구체적인 예로는 하기의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.



또한 본 발명의 제조방법에서는 실온에서 안정적인 포스핀옥사이드를 사용하여도 좋고, 또는 반응조건하에서 포스핀옥사이드로 되는 화합물을 사용하여도 좋다.

반응조건하에서 포스핀옥사이드로 되는 화합물은 일반식(X)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

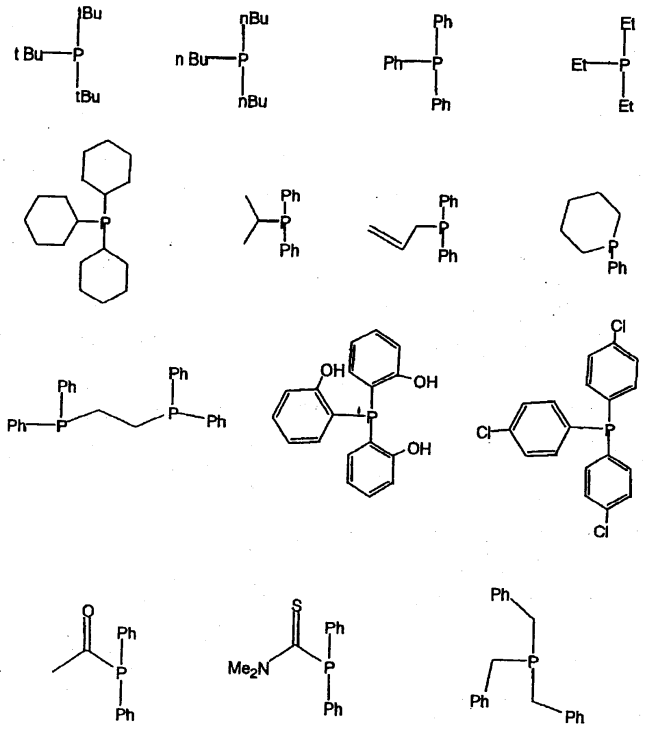


(X)

(식중, R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 각각 독립적으로 수소 또는 기타의 치환기를 나타냄.)

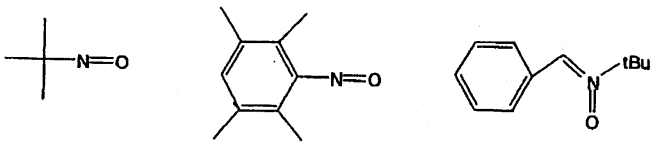
일반식(X)의 치환기는 상술한 일반식(II)의 치환기 X로서 예시한 것과 동일한 기이여도 좋다.

일반식(X)의 화합물의 구체적인 예로는 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.



라디칼을 포착할 수 있는 화합물로서, 스핀 트랩제(spin trap agent)를 사용하여도 좋다. 스핀 트랩제란 ESR로 직접관측할 수 없는 정도의 단수명의 라디칼을, 스핀 트랩제에 부가하여 생성한 스핀 트랩 화합물 라디칼의 ESR을 해석하여 부가전의 라디칼을 동정하는 데 사용되는 화합물이다.

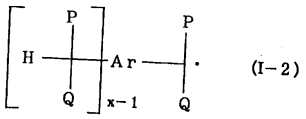
구체적으로는 하기의 니트론, 니트로소 화합물 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.



본 발명에서는, 탄화수소의 산화는 적어도 1개의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 존재하에서 행하는 것이고, 2종이상의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물을 사용하여도 좋다.

본 발명의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물이 라디칼을 포착한 경우에, 라디칼을 포착한 화합물에서 피포착 라디칼과의 결합을 절단하여, 다시 원래의 라디칼을 포착하는 화합물과 피포착 라디칼로하기 위한 엔탈피(△H)는 하기의 방법으로 계산하여 구할 수 있다. 적절한 △H의 범위는 피포착 라디칼의 종류에 의존하지만, 그 값을 본 발명의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 선정에 사용할 수 있다.

포착되는 라디칼이 산화되는 탄화수소에 대응하는 라디칼(식I-2)이라고 가정하고 이를 기초로 계산할 때, 에탈피(△H)의 값이 -30~50KJ/몰로 되는 화합물을 본 발명의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물로 선정하면 보다 양호한 결과를 얻을 수 있다. 이 △H의 바람직한 값은 -25~50 KJ/몰, 더욱 바람직한 값은 -20~50KJ/몰이다. △H가 적절한 범위인 라디칼을 포착할 수 있는 화합물을 사용하는 것이 본 발명의 목적에 보다 바람직한 결과를 얻을 수 있다.



(I-2)

(H(생성열)의 계산방법)

분자력장법(CHARm 역장: QUANTA 프로그램)에 의한 컨포메이션 서치후, 에너지가 가장 낮았던 구조(가장안정구조)에 대하여 반경험적 분자궤도법(AM1법: MOPAC프로그램)에 의해 구조 최적화를 행하여 H를 산출했다.

상술한 △ε(SOMO)와 △H가 모두 적절한 범위인 화합물을, 라디칼을 포착할 수 있는 화합물로서 사용하는 것이 바람직하다.

다음에 본 발명의 반응조건에 대하여 설명한다.

본 발명의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물, 내지 반응계 중에서 라디칼을 포착할 수 화합물로 되는 화합물의 사용량은, 출발물질인 탄화수소 100 중량부에 대하여 통상 0.00001~5.0 중량부이며, 바람직하게는 0.0001~0.1 중량부 범위이다.

산화제로서의 산소함유 기체로는, 통상 공기를 사용하지만, 산소 또는 산소와 질소의 임의 혼합 가스를 사용해도 좋다.

반응은 통상 상압하에서 행하면 되지만, 필요에 따라 가압하여 행하여도 좋다. 반응온도는 통상 40~120℃의 범위이나, 바람직하게는 50~100℃ 범위이다.

또한 본 반응은 고체 또는 수용액으로 한 염기성 화합물의 공존하에 행하여도 좋다. 염기성 화합물의 예로는 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 수산화칼륨, 산화바륨, 산화마그네슘 등을 들 수 있다. 반응에 사용하는 염기성 화합물의 양은, 출발물질인 탄화수소 100 중량부에 대하여 통상 0.0001~10.0 중량부, 바람직하게는 0.001~5.0 중량부이다.

본 발명에 의한 반응은 뱃치식, 연속식 중 어느 것으로도 행할 수 있다. 뱃치식으로 행할 경우는 출발물질인 탄화수소가 반응온도에서 액체이면, 여기에 상기 라디칼을 포착할 수 있는 화합물 내지 반응계 중에서 라디칼을 포착할 수 있는 화합물로 되는 화합물을 첨가하고, 가열교반하에, 통상 공기를 불어 넣어 산화반응을 행한다. 필요에 따라 반응에 불활성인 유기용제를 반응용제로 사용하여도 좋다. 한편 출발물질인 아릴알킬 탄화수소가 반응온도에서 고체이면, 불활성 유기용제에 용해시켜 용액으로하고, 여기에 상기 라디칼을 포착할 수 있는 화합물 내지 반응계 중에서 라디칼을 포착할 수 있는 화합물로 되는 화합물을 첨가하고, 가열 교반하에, 통상 공기를 불어 넣어 산화반응을 행하면 좋다.

또한 본 발명에서는 반응을 개시할 때, 필요에 따라 탄화수소에 대응하는 소량의 하이드로퍼옥사이드를 개시제로 존재시켜도 좋다.

또한 필요에 따라, 천이금속 착화합물 등의 촉매를 병용할 수도 있다. 촉매를 고정상으로 형성하고, 출발물질인 탄화수소 또는 그 용액과 공기를 혼합하면서, 이 고정상을 통과시켜도 좋다.

본 발명의 방법에 의하면, 목적으로하는 하이드로퍼옥사이드는, 반응종료후 필요에 따라 촉매를 필터링한 후, 얻어진 반응 혼합물을 증류등의 통상 수단에 의해 반응 혼합물로부터 용이하게 회수할 수 있다.

실시예

이하에 아릴알킬 탄화수소로부터 유기 하이드로퍼옥사이드류의 제조를 실시예를 들어 설명한다. 그러나 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

큐멘 144g과 큐멘하이드로퍼옥사이드 36g의 혼합물에 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥시를 18mg 첨가하고, 전량을 용해시켰다. 여기에 0.05중량% 탄산나트륨 수용액 90g을 첨가하고, 이 혼합물을 6K 가압하 105℃에서 가열, 교반하면서, 공기를 400ml/분의 비율로 불어 넣어, 3시간 큐멘을 공기 산화했다.

반응개시로부터 3시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법 (iodometry)및 가스 크로마토그래피로 구한 결과 5.0 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 91 몰%이었다.

또한 사용된 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥시와, 큐멘에 대응하는 큐멘라디칼에 대하여 △ε (SOMO) 및 엔탈피(△H)를 계산하면, 각각 0.2eV, 및 -6.4 KJ/몰 이었다.

실시예 2

2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥시 대신에, 디-tert-부틸니트로옥사이드를 첨가제로 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 반응을 행하였다.

반응개시로부터 3시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법 (iodometry)및 가스 크로마토그래피로 구한 결과 5.2 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 90 몰%이었다.

또한 사용된 디-tert-부틸니트로옥사이드와, 큐멘에 대응하는 큐멘라디칼 사이의 엔탈피(△H)를 계산하면, -15.0 KJ/몰 이었다.

실시예 3

2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥시 대신에, N-하이드록시프탈이미드를 첨가제로 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 반응을 행하였다.

반응개시로부터 3시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법 (iodometry)및 가스 크로마토그래피로 구한 결과 5.0 중량%/시간 이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 87 몰%이었다.

실시예 4

2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥시 대신에, 니트로소디설포네이트의 디칼륨 염을 첨가제로 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 반응을 행하였다.

반응개시로부터 3시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법 (iodometry)및 가스 크로마토그래피로 구한 결과 5.1 중량%/시간 이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 89 몰%이었다.

실시예 5

큐멘 126g과 큐멘하이드로퍼옥사이드 54g의 혼합물에 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀을 50mg 첨가하고, 전량을 용해시켰다. 여기에 정제수 5.6g을 첨가하고, 이 혼합물을 6K 가압하 105℃에서 가열, 교반하면서, 공기를 400ml/분의 비율로 불어 넣고, 체류시간 1시간 연속반응시켜 큐멘을 산화했다.

반응개시로부터 4,5,6시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 평균한 결과 3.7 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구해 평균한 결과 92 몰%이었다.

실시예 6

실시예 5에서의 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀 대신에 비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐)-세바케이트를 36mg 첨가한 것 이외는 실시예5와 동일하게 반응을 행하였다.

반응개시로부터 4,5,6시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 평균한 결과 3.8 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구해 평균한 결과 90 몰%이었다.

실시예 7

큐멘 122g과 큐멘하이드로퍼옥사이드 53g의 혼합물에 순수 5g, 및 2,4,6-트리페닐페놀을 36mg 첨가하고 전량을 유상으로 용해하였다. 이 혼합물을 6K 가압하 105℃로 가열, 교반하면서 공기를 180ml/분의 비율로 불어 넣어 큐멘을 공기산화 하였다.

체류시간이 1시간의 연속반응으로 되도록, 큐멘 122g과 큐멘하이드로퍼옥사이드 53g의 혼합물에 2,4,6-트리페닐페놀 36mg 용해한 것을 175g/시간의 비율로, 또한 순수를 5g/시간의 비율로 반응용기에 압력 펌프로 주입하였다. 반응액을 오버 플로우에의해, 반응개시부터 4시간 이상 경과후 1시간마다 3회, 별도의 용기에 모아서 회수했다.

큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 3회 평균한 결과 3.8 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구해 3회 평균한 결과 89 몰%이었다.

또한 사용된 2,4,6-트리페닐페놀로부터 생성된 것으로 추정되는 2,4,6-트리페닐페녹시 라디칼과, 큐멘에 대응하는 큐멘 라디칼 사이의 △ε (SOMO) 및 엔탈피(△H)를 계산하면, 각각 0.4eV, 및 16.5 KJ/몰 이었다.

실시예 8

2,4,6-트리페닐페놀 대신에, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 첨가제로서 사용한 것 이외는 실시예 7과 동일하게 반응을 행하였다.

큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 3회 평균한 결과 3.5 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 90 몰%이었다.

실시예 9

큐멘 122g과 큐멘하이드로퍼옥사이드 53g의 혼합물에 순수 5g, 및 트리페닐포스핀옥사이드를 36mg 첨가하고, 전량을 유상으로 용해하였다.

이 혼합물을 6K 가압하 105℃로 가열, 교반하면서 공기를 180ml/분의 비율로 불어 넣어 큐멘을 공기산화 하였다.

체류시간이 1시간의 연속반응으로 되도록, 큐멘 122g과 큐멘하이드로퍼옥사이드 53g의 혼합물에 트리페닐포스핀옥사이드 36mg을 용해한 것을 175g/시간의 비율로, 또한 순수를 5g/시간의 비율로 반응용기에 압력펌프로 주입하였다. 반응액을 오버 플로우에의해, 반응개시부터 4시간 이상 경과후 1시간마다 3회, 별도의 용기에 모아서 회수했다.

큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 3회 평균한 결과 4.5 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구해 3회 평균한 결과 90 몰%이었다.

실시예 10

트리페닐포스핀옥사이드 대신에, 트리-tert-부틸포스핀옥사이드를 첨가제로서 사용한 것 이외는 실시예 9와 동일하게 반응을 행하였다.

큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 3회 평균한 결과 3.5 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 90 몰%이었다.

비교예 1

실시예 1에 있어서, 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥시를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 반응을 행하였다.

반응개시로부터 3시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법 (iodometry)및 가스 크로마토그래피로 구한 결과 5.5 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 84 몰%이었다.

비교예 2

비교예 1에 있어서, 반응온도를 100℃로 한 것 이외는 비교예 1과 동일하게 반응을 행하였다.

반응개시로부터 3시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법 (iodometry)및 가스 크로마토그래피로 구한 결과 4.1 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 88 몰%이었다.

비교예 3

실시예 5에서의 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예5와 동일하게 반응을 행하였다.

반응개시로부터 4,5,6시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 평균한 결과 5.5 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구해 평균한 결과 86 몰%이었다.

비교예 4

비교예 3에 있어서, 반응온도를 100℃로 한 것 이외는 비교예 3과 동일하에 반응을 행하였다.

반응개시로부터 4,5,6시간의 큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 평균한 결과 3.9 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구해 평균한 결과 89 몰%이었다.

비교예 5

실시예 7에 있어서, 2,4,6-트리페닐페놀을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 반응을 행하였다.

큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 3회 평균한 결과 5.5 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 86 몰%이었다.

비교예 6

비교예 5에 있어서, 반응온도를 100℃ 이하로 한 것 이외는 비교예 5와 동일하게 반응을 행하였다.

큐멘하이드로퍼옥사이드 축적속도를 요오드적정법(iodometry) 및 가스 크로마토그래피로 구해 3회 평균한 결과 3.9 중량%/시간이었다. 또한 그 사이에 생성한 큐멘하이드로퍼옥사이드의 선택율을 고속액체 크로마토그래피로 구한 결과 88 몰%이었다.

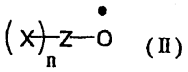
산업상 이용 가능성

이상과 같이, 본 발명에 의하면, 라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 존재하에 탄화수소를 산소함유 기체로 산화함으로써, 대응하는 하이드로퍼옥사이드류의 선택율을 향상시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

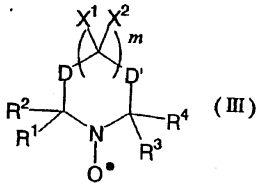
(a) 일반식(II)으로 표시되는 화합물, 또는 반응계 중에서 일반식(II)으로 표시되는 화합물을 생성하는 화합물,



(II)

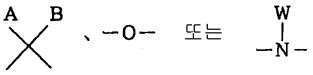
(식중, Z은 황 또는 인을 나타내고, X는 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1 30의 탄화수소기 또는 탄소수 1 30의 할로겐화 탄화수소기를 나타내며, n은 1~4의 정수를 나타냄.)

(b) 일반식(III)으로 표시되는 화합물, 또는 반응계 중에서 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 생성하는 화합물,



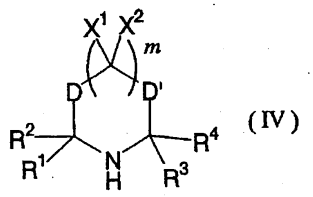
(III)

(식중, m은 0~3의 정수를 나타내고, -D-, -D'-는 각각 독립적으로



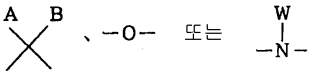
을 나타내고, A, B, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^4, 및 W는 각각 독립적으로 수소 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타내고, 또한 m이 0이고, 탄소에 결합된 A,B 중의 어느 하나 또는 질소에 결합된 W와, 인접하는 탄소에 결합된 A,B 중의 어느 하나 또는 질소에 결합된 W가 존재하지 않을 때는 D와 D'는 이중결합을 형성함.)

(c) 일반식(IV)으로 표시되는 화합물,



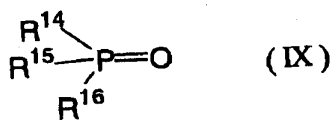
(IV)

(식중, m은 0~3의 정수를 나타내고, -D-, -D'-는 각각 독립적으로



을 나타내고, A, B, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^4, 및 W는 각각 독립적으로 수소 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타내고, 또한 m이 0이고, 탄소에 결합된 A,B 중의 어느 하나 또는 질소에 결합된 W와, 인접하는 탄소에 결합된 A,B 중의 어느 하나 또는 질소에 결합된 W가 존재하지 않을 때는 D와 D'는 이중결합을 형성함.)

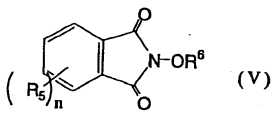
(e) 일반식(IX)로 표시되는 포스핀 옥사이드, 또는 반응계 중에서 포스핀 옥사이드를 생성하는 화합물,



(IX)

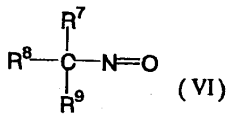
(식중, R^{14}, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 30의 알킬기 또는 탄소수 6 30의 아릴기를 나타냄)

(i) 반응계 중에서 니트로옥사이드 라디칼을 형성하는 일반식(V),(VI) 및 (VII)로부터 선택한 화합물, 및



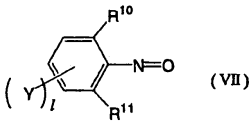
(V)

(식중, n은 0~4의 정수를 나타내며, R^5, R^6은 각각 독립적으로 수소, 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타냄.)



(VI)

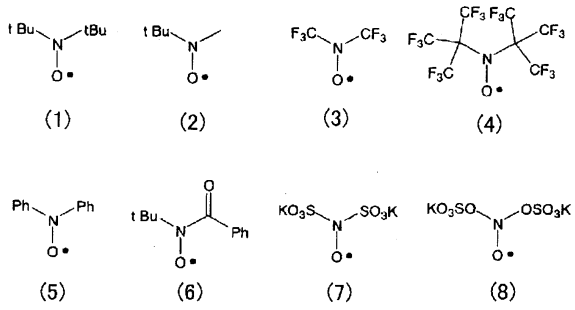
(식중, R^7, R^8 및 R^9은 각각 독립적으로 수소, 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타냄.)



(VII)

(식중, l은 0~3의 정수를 나타내며, Y, R^{10}, R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 또는 수소, 탄소, 산소, 질소, 황, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택한 원소를 함유한 치환기를 나타냄.)

(j) 일반식(1)~(8)으로 표시되는 라디칼로부터 선택한 니트로옥사이드 라디칼

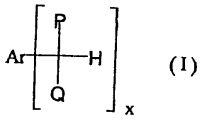


(1) (2) (3) (4)

(5) (6) (7) (8)

로 구성된 군으로부터 선택한 적어도 1개의 라디칼을 포착할 수 있는 화합물 존재하에서,

일반식(I)으로 표시되는 아릴알킬 탄화수소를 산소함유 기체로 산화하는 것을 특징으로하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.



(I)

(식중, P 및 Q는 서로 동일 또는 상이해도 좋은 수소 또는 탄소수 1 6의 알킬기를 나타내고, x는 1~3의 정수를 나타내며, Ar은 페닐, 벤질, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 페난트릴, 안트라세닐기에서 선택한 방향족 탄화수소기를 나타냄)

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서,

일반식(I)으로 표시되는 아릴알킬 탄화수소가 큐멘, 사이멘, m-디이소프로필벤젠, p-디이소프로필벤젠, 1,3,5-트리이소프로필벤젠, 이소프로필나프탈렌, 디이소프로필나프탈렌, 이소프로필비페닐, 디이소프로필비페닐 또는 이들의 2종 이상 혼합물인 것을 특징으로하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 4.

제3항에 있어서,

아릴알킬 탄화수소가 큐멘인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

제1항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물이 일반식(III)으로 표시되는 화합물이고, 여기서 2개 이상의 일반식(III)의 구조가 X^1, X^2, A, B 중의 어느 하나의 기를 통하여 가교되어 있는 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 16.

제1항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물이 일반식(III)으로 표시되는 화합물이고, 여기서 A, B, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^4, 및 W가 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기, 할로겐, 시아노기, 아미노기, 이소티오시안산기, -$COOR_a$ (여기서 R_a는 수소, 알킬기, 아릴기를 나타냄.), (디)알킬아미노알킬기, 수산기, 하이드록시알킬기, 알콕시기, 아릴알콕시기, -$CONR_bR_c$ (여기서, R_b, R_c는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기), 옥소기(=O), 말레이미드기, 인산기 또는, =NH기이며, 여기서 알킬기는 탄소수 1 30이고, 아릴기는 탄소수 6 30이고, 알콕시기는 탄소수 1 30이고, 아릴알콕시기는 탄소수 6 30인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 17.

제1항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물이 일반식(III)으로 표시되는 화합물이고, 여기서 R^1,R^2,R^3,R^4가 탄소수 1 30의 알킬기인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 18.

제17항에 있어서,

일반식(III)으로 표시되는 화합물이 2,2,6,6-테트라알킬 피페리디노옥시 라디칼, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라알킬-피페리디닐옥시 라디칼, 비스-(2,2,6,6-테트라알킬 피페리디노옥실)-세바케이트 또는 2,2,5,5-테트라알킬 피롤리디노옥시 라디칼인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

제1항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물이 일반식(IV)로 표시되는 화합물이고, 여기서 2개 이상의 일반식(IV)의 구조가 X^1, X^2, A, B 중의 어느 하나의 기를 통하여 가교되어 있는 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 23.

제1항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물이 일반식(IV)으로 표시되는 화합물이고, 여기서 A, B, X^1, X^2, R^1, R^2, R^3, R^4, 및 W가 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기, 할로겐, 시아노기, 아미노기, 이소티오시안산기, -$COOR_a$(여기서 R_a는 수소, 알킬기, 아릴기를 나타냄.), (디)알킬아미노알킬기, 수산기, 하이드록시알킬기, 알콕시기, 아릴알콕시기, -$CONR_bR_c$(여기서, R_b, R_c는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기), 옥소기(=O), 말레이미드기, 인산기, 또는 =NH기이며, 여기서 알킬기는 탄소수 1 30이고, 아릴기는 탄소수 6 30이고, 알콕시기는 탄소수 1 30이고, 아릴알콕시기는 탄소수 6 30인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 24.

제1항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물이 일반식(IV)으로 표시되는 화합물이고, 여기서 R^1,R^2,R^3,R^4가 탄소수 1 30의 알킬기인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 25.

제24항에 있어서,

일반식(IV)으로 표시되는 화합물이 2,2,6,6-테트라알킬 피페리딘, 2,2,6,6-테트라알킬-4-피페리디놀, 비스-(2,2,6,6-테트라알킬 피페리디닐)-세바케이트 또는 2,2,5,5-테트라알킬 피로리딘인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 26.

제1항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 SOMO 에너지 레벨과 상기 라디칼의 SOMO 에너지 레벨을 MNDO-PM3법으로 계산하고, 라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 SOMO 에너지 레벨과 상기 라디칼의 SOMO 에너지 레벨간의 차이를 라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 선택에 이용하는 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 27.

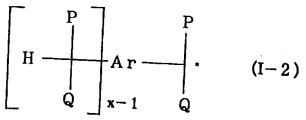
제26항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 SOMO 에너지 레벨과 상기 라디칼의 SOMO 에너지 레벨간의 차이(△ε(SOMO))가 MNDO-PM3법으로 계산하여 10eV 이하인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.

청구항 28.

제1항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물의 SOMO 에너지 레벨과 산화되는 탄화수소에 대응하는 일반식(I-2)의 라디칼의 SOMO 에너지 레벨간의 차이(△ε(SOMO))가 MNDO-PM3법으로 계산하여 0eV~10eV인 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.



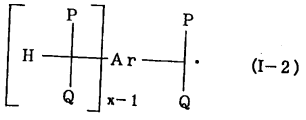
(I-2)

(식중, P 및 Q는 서로 동일 또는 상이해도 좋은 수소 또는 탄소수 1 6의 알킬기를 나타내고, x는 1~3의 정수를 나타내며, Ar은 페닐, 벤질, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 페난트릴, 안트라세닐기에서 선택한 방향족 탄화수소기를 나타냄.)

청구항 29.

제1항, 제26항, 27항 또는 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

라디칼을 포착할 수 있는 화합물은, 이 화합물과 산화되는 탄화수소에 대응하는 하기식(I-2)의 라디칼간의 결합을 절단하기에 충분한, 엔탈피(△H) 계산치 -30~50 KJ/몰을 갖는 것을 특징으로 하는 하이드로퍼옥사이드류 제조방법.



(I-2)

(식중, P 및 Q는 서로 동일 또는 상이해도 좋은 수소 또는 탄소수 1 6의 알킬기를 나타내고, x는 1~3의 정수를 나타내며, Ar은 페닐, 벤질, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 페난트릴, 안트라세닐기에서 방향족 탄화수소기를 나타냄.)

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제