

Tetramethylethylene의 液相觸媒酸化機構

李 華 榮

서울대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1975. 8. 18)

Catalytic Oxidation Mechanism of Tetramethylethylene in Liquid Phase

Wha Young Lee

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
 Seoul National University, Seoul 130-02, Korea*

(Received August 18, 1975)

요 약

Tetramethylethylene 을 저분자 올레핀의 모형으로 선정하고 산소를 산화제로 하여 chlorobenzene 용매에서 산화 실험을 하였다. 촉매로서는 cobalt-naphthenate 를 사용하였으며 반응온도는 60°C 로 하였다. 산화생성물들을 IR, NMR, 및 Mass spectrometer 및 가스크로마토그래피로 분석해본 결과 主生成物들은 2,3-dimethyl-2,3-epoxy-butane, 2,3-dimethyl-3-hydroperoxy-butene-1, 및 2,3-dimethyl-3-hydroxy-butene-1 이었다. 파라핀 系列의 탄화수소를 액상 산화할경우 初期 生成物이 hydroperoxide 인것과는 달리 올레핀 系列의 탄화수소를 액상 산화할경우 초기 생성물은 hydroperoxide와 함께 epoxide가 생성되며 alcohol, ketone 및 glycol 類는 二次生成物이 反應機構로부터 설명되었다.

Epoxide 의 선택도는 촉매농도가 증가함에 따라 감소하고 있으며 hydroperoxide의 선택도는 촉매농도의 증가에 따라 급격히 감소함을 발견하였다. Epoxide의 농도는 최고 45%에 달하였다.

Abstract

Tetramethylethylene, as a model of low molecular olefin, was oxidized by molecular oxygen in chlorobenzene with cobalt-naphthenate as a catalyst at 60°C. Main products were found to be 2,3-dimethyl-2,3-epoxy-butane, 2,3-dimethyl-3-hydroxy-butene-1 and 2,3-dimethyl-3-hydroperoxy-butene-1 by IR, NMR, Mass spectrometers, and gas chromatography. It was also confirmed that hydroperoxide and epoxide were primary products and that alcohols, ketones and glycol were secondary products in the oxidation of olefinic hydrocarbon, while hydroperoxide is the sole primary product in the oxidation of paraffinic hydrocarbon. The selectivity of the catalyst for yielding epoxide increases inversely with the concentration of cobalt-naphthenate up to 45% and the catalyst selectivity for yielding hydroperoxide depends strongly on the concentration of the catalyst.

1. 緒 論

液相에서 酸素에 의한 올레핀系列 炭化水素의 酸化에 關한 研究는 과거 100년 以來로 여러 사람들^{1~9)}에 의해서 研究되어 왔다. 그러나, 파라핀系列 炭化水素를 液相에서 산화할 경우 一次生成物로서 hydroperoxide가 生成되고 이로 부터 여러 生成物들이 二次로 生成된다는 說^{10, 11)}과는 달리 올레핀系列 炭化水素의 酸化反應機構는 鼎立되어 있지 못한 상태에 있다.

올레핀의 산화에서 가장 關心의 對象이 되고 있는 研究課題는 산화올레핀 (olefin epoxide)의 製造工程이나 현재까지는 氣相接觸酸化에 의한 산화에틸렌의 製造工程이 工業化 되었을 뿐 산화에틸렌과 類似한 用途를 갖고있는 산화프로필렌의 製造工程도 氣相酸化法으로 成功하지 못하였고 液相直接酸化法에 의한 산화프로필렌의 製法은 收率이 좋지 못한 상태에서 올레핀의 液相 또는 氣相 酸化工程에 대한 研究가 활발히 進行되고 있다.

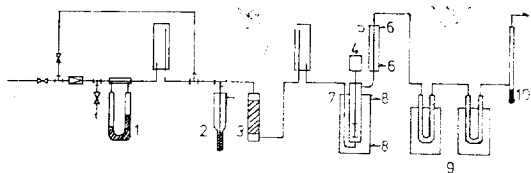
本 研究는 올레핀의 液相觸媒酸化機構를 규명 함으로서 酸化올레핀의 제조공정을 개발하기 위하여 올레핀의 표준물질로서 Tetramethylethylene을 選定 하였다.

Tetramethylethylene (以下 TME로 略記함)은 比較의 비등점이 높아 常溫 常壓下에서 液相으로 存在하며 4個의 Methyl 基를 대칭형으로 갖고있기 때문에 酸化時에 副產物의 生成이 적을 것으로 기대되고 있으며 이로 인한 生成物들의 分析이 용이할 것으로 생각되어 이를 표준물질로서 선택 하였다. 液相에서 산소에 의한 TME의 酸化에 관한 研究는 觸媒 또는 無觸媒 酸化를 포함하여 몇개의 研究팀^{12, 13, 14, 15)}에 의해서 시도 되었다. 또한 Greene¹⁶⁾ 등은 過산화物에 의한 TME의 에폭시화에 관하여 研究하였다. 그러나 epoxide의 收率과 酸化反應機構에서 定說을 찾지 못하고 있는 상태이다.

2. 實 驗

TME의 液相酸化 實驗裝置는 Fig. 1과 같다.

산소의 流量은 2個의 Needle Valve에 의하여 원하는 流速으로 조절하였으며 毛細管 流量計로 流量을 測定하였다. 또한 예기치 않은 反應에 의한 壓力의 급증으로 인한 實驗裝置의 파손을 방지하기 위하여 (2)와 같은 安全裝置를 설치하여 안전장치內의 液柱 以上 壓力이 걸렸을 경우 가스가 外部로 직접 나가도록 조치 하였다.



- | | |
|-------------------|----------------------------|
| 1. Capillarimeter | 2. Safety Vent |
| 3. Drying Column | 4. Agitater |
| 5. Condenser | 6. To Low Temp. Thermostat |
| 7. Reactor | 8. To Thermostat |
| 9. Cold Trap | 10. Soap Film Flowmeter |

Fig. 1. Experimental apparatus of TME oxidation.

산소속에 포함되어 있거나 산소와 동반되기 쉬운 마노메타액의 증기를 除去하기 위하여 silica gel 건조장치를 설치 하였다. 또한 外部循環型恒溫裝置로 反應器 外壁에 一定한 溫度의 熱媒體를 순환 시킴으로서 反應溫度를 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以內로 조절 하였다. 反應器에는 30ml의 TME와 용매를 넣고 필요한 量의 촉매를 넣었으며 산소는 多孔性 유리板을 통하여 流入되도록 하고 교반해움으로서 용액속에 산소가 均一하게 分布되도록 하였다. 未反應의 산소와 同伴되어 나가는 反應物 및 生成物들의 蒸氣를 억제하기 위하여 反應器에 환류응축기를 附着하고 外部循環型低溫恒溫裝置로부터 -12°C 의 methanol을 응축기로 순환 시켰다. 또한 응축기에서 응축하지 않고 산소와 同伴되는 증기는 dry ice-acetone cold trap 2個에 응축되도록 함으로서 定性 定量的으로 生成物를 分析 하도록 하였다. 未反應의 산소량은 비누막流量計로 측정하여 反應 誘導期를 측정하고 산소의 反應量을 측정 하였다. 本 研究에 사용한 TME는 2-methyl-2-butanone 으로부터 Grignard 시약으로 合成하고 정밀 증류장치로 불순물들을 分離하여 95% 以上の 순도를 갖도록하여 사용 하였으며 용매로서 chlorobenzene 을 사용하고 촉매로서 8%의 co-

Table 1. Reaction conditions

Reaction temperature	60°C
Solvent	Chlorobenzene
Concentration of TME in chlorobenzene	8.189-mole/l
O ₂ /hr/liter of solution	7.74 liter at 25°C
Cobalt naphthenate in 30ml solution	0.025g~0.15g

Cobalt naphthenate를 사용 하였다. 이 실험에서의 反應條件은 Table 1과 같다.

3. 分 析

反應物 및 生成物들은 Varian 社製 gas chromatography FID를 사용하여 分析 하였다. 分析用 column으로는 5 meter의 스텐레스 관에 carbowax 20M 또는 silicone oil을 充填하여 사용하였다. 反應生成物들의 定量分析을 위하여 이 實驗에 용매로서 사용된 chlorobenzene을 内部標準物質 (Internal standard substance)로 사용하였다. TME의 轉化率, Conv%는 다음式에 의하여 산출 하였다.

$$\text{Conv. \%} = \frac{A_{TME}^0 - A_{TME}}{A_{TME}^0} \times 100$$

但

A_{TME} ; 反應時間 t 에서 生成物中的 TME peak 면적
 A_{TME}^0 ; $t=0$ 에서 TME의 peak면적으로 $A_{TME}^0 = \phi \times A_{Cl\phi}$ 로 부터 산출하였다. $A_{Cl\phi}$ 는 A_{TME} 測定時 同時に 測定된 chlorobenzene peak 면적이며 ϕ 는 反應初期의 TME의 peak와 chlorobenzene peak의 비이다.

生成物 i 에 대한 선택도 (selectivity)는 다음 式으로 부터 계산 하였다.

$$S_i = \frac{A_i}{A_{TME}^0 - A_{TME}} \times 100$$

但 A_i 는 反應시간 t 에서 i 물질 peak의 면적이다.

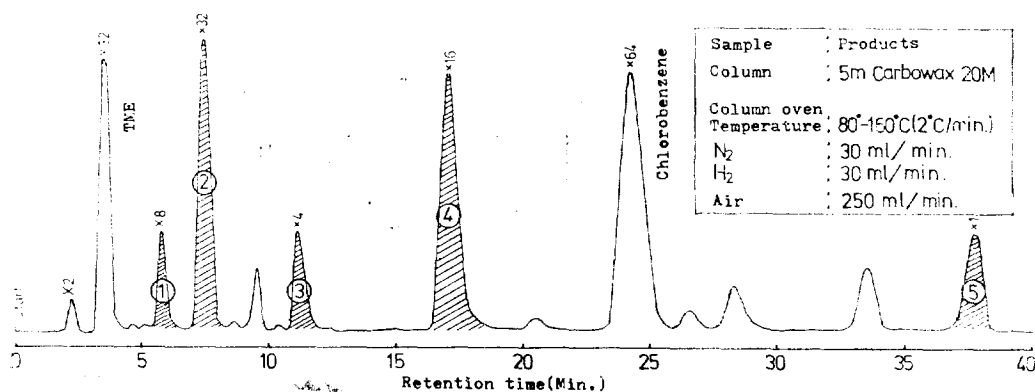
反應生成物中的 hydroperoxide의 定量的 分析은 文獻¹⁷⁾에 의하여 生成物에다, triphenylphosphine 을 넣어 hydroperoxide를 다음 式과 같이 當該 alcohol로 환원시키고



Triphenylphosphine 混入 前後의 生成物를 分析한 gas chromatogram의 alcohol peak 크기의 差로부터 hydroperoxide의 量을 計算하였다.

4. 酸化反應機構

Cobalt naphthenate 를 觸媒로서 사용하여 液相에서 TME를 酸化한 後 生成物들을 gas chromatography로 分析한 結果 大小 8個의 生成物이 검출 되었다. 이들 生成物들의 成分을 확인하기 위하여 우선 Perkin Elmer社製 Preparative gas chromatography로 Fig. 2에서 보는 바와 같은 各 peak의 物質들을 分離하여 0.2~2 ml의 sample을 얻었다. Fig. 2에서 ①~⑤까지의 peak는 비교적 커서 충분한 sample을 얻을수 있었으나 그 밖의 peak들은 量이 너무 적어 이들 成分을 조사하는데 필요한 量을 얻을수 없었다. Preparative G. C.로 分離한 sample들을 I. R., NMR, 및 Mass spectrometer로 分析한 結果 이 5개의 sample은 各各 acetone 2, 3-dimethyl-2, 3-epoxy-butane, methyl-isopropenyl



Sample: Products
 Column: 5m Carbowax 20M
 Column Oven temperature: 80°-160°C(2°C/min.)
 N₂: 30 ml/min.
 H₂: 30 ml/min.
 Air: 250 ml/min.

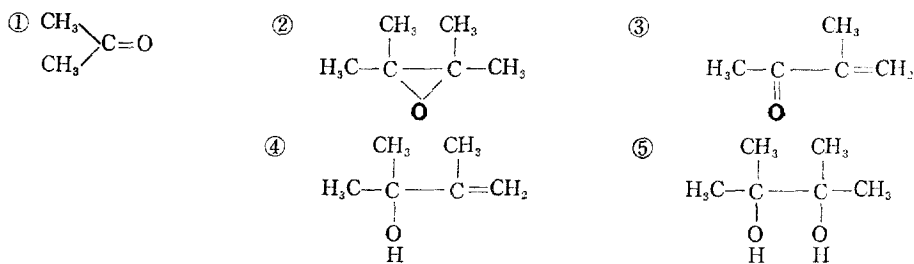


Fig. 2. Preparative gas chromatogram.

Ketone, 2,3-dimethyl-3-hydroxy-butene-1 및 2,3-dimethyl-2,3-dihydroxy butane 입을 확인 하였다. 이 밖에도 gas chromatography로 검출되지 않는 2,3-dimethyl-3-hydroperoxy-butene-1 이 前述한 Triphenyl phosphine 置元法에 의하여 확인 되었다. 代表的으로 2,3-dimethyl-3-epoxy butane (以下 epoxide 로 칭함)과 2,3-dimethyl-3-hydroxy-butene-1 (以下 alcohol 로 칭함)의 IR, NMR, 및 Mass Spectra 를 보면 Fig. 3 및 Fig. 4 와 같다.

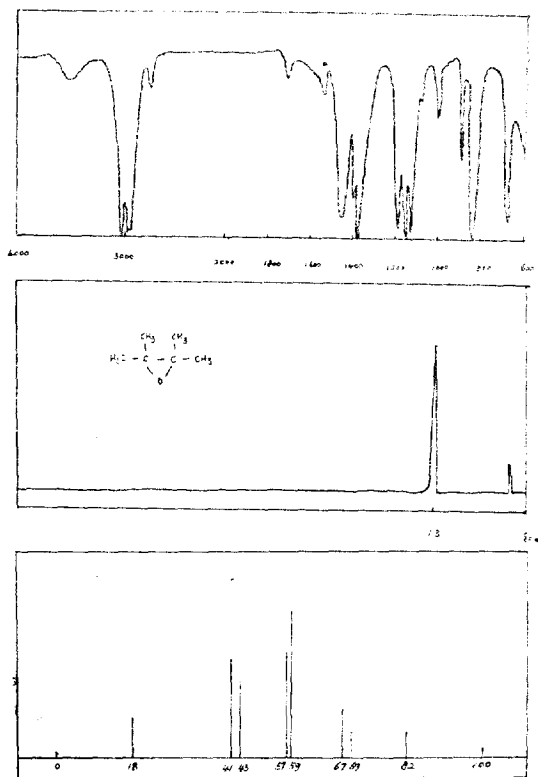


Fig. 3. IR NMR and Mass spectra of 2,3-dimethyl-2,3-epoxy-butane.

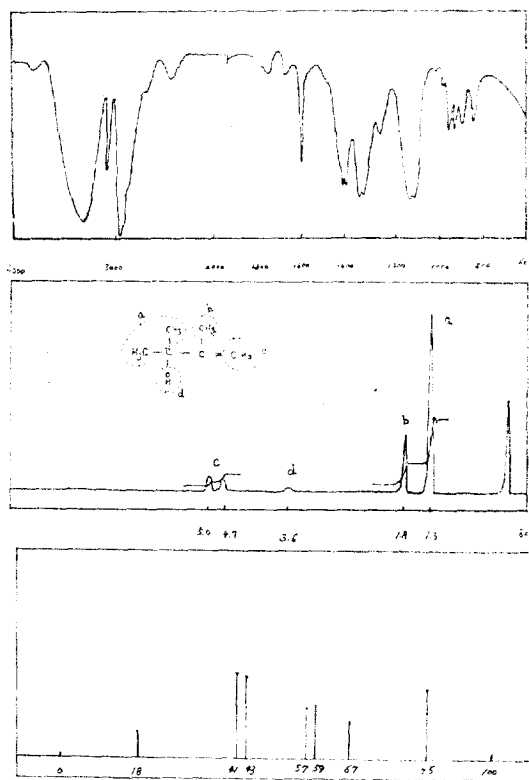
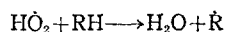
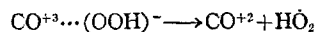
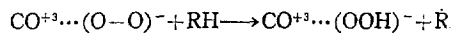
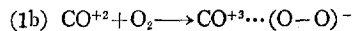
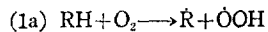
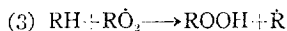
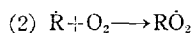


Fig. 4. IR NMR and Mass spectra of 2,3-dimethyl-3-hydroxy-butene-1.

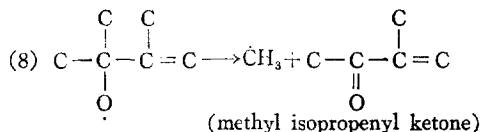
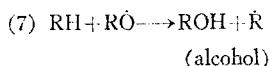
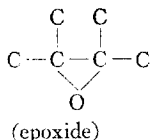
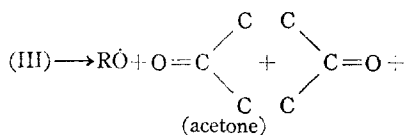
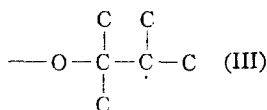
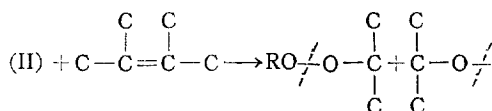
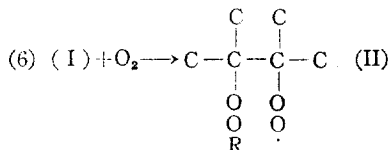
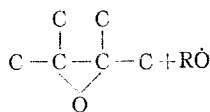
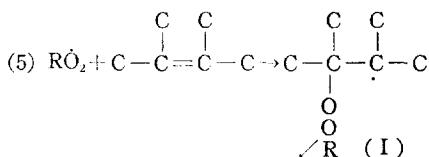
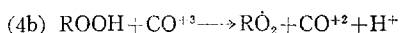
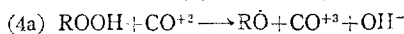
확인된 산화생성물들의 生成 過程은 다음과 같은 산화반응기구에 의하여 설명 된다.



但 \dot{R} 는 $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\dot{\text{C}} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C}-\dot{\text{C}}=\text{C} \end{array}$ 이다.



(hydroperoxide)



즉 용해되어 있는 산소가 TME와 반응하여 반응 (1a)에서와 같이 \dot{R} 을 생성하며 또한 CO^{+2} 와 용해된 산소가 불안정한 복합체를 형성하고 이것이 TME와

반응하여 반응 (1b)와 같이 \dot{R} 을 생성한다.^{13,19)} 생성되는 \dot{R} 은 第一遊離基 (primary radical)와 第三遊離基 (tertiary radical)가 있으나 第三遊離基가 第一遊離基보다 安定하여 주로 第三遊離基가 생성된다.¹⁴⁾ 이 \dot{R} 은 용액속에 용해되어 있는 산소와 결합하여 peroxy 遊離基 RO_2 를 생성하며 RO_2 는 TME로부터 水素를 拔取 (abstraction)하여 2,3-dimethyl-3-hydroperoxy-butene-1 (以下 hydroperoxide라 칭함)이 생성되면서 \dot{R} 을 생성하여 連鎖傳播反應을 하게 된다. 이렇게 생성된 hydroperoxide의 一部는 2價 또는 3價狀態의 cobalt와 반응하여 alkoxy 또는 alkyl peroxy 遊離基를 생성하게 된다. (2) 또는 (4b)에서 생성된 RO_2 는 拔取反應 (abstraction reaction)以外에 TME에 附加反應 (addition reaction)을 하여 反應 (5)의 (I)과 같은 遊離基를 생성하며 (I)中の $-\text{O}-\text{O}-$ 結合이 끊어지면서 epoxide를 생성하게 된다. 反應 (3)과 (5)는 結局 경쟁반응으로서 파라핀系列炭化水素의 液相酸化反應과는 달리 올레핀系列炭化水素의 液相酸化에 있어서는 拔取反應과 附加反應이 同時에 일어나 hydroperoxide와 epoxide가 一次生成物이 된다.

遊離基 (I)은 산소와 결합하여 다시 遊離基 (II)를 생성하고 (II)는 TME와 다시 附加反應을 하여 Oligomer型의 遊離基 (III)을 생성하게 된다. 遊離基 (III)은 結合에너지가 가장 약한 $-\text{O}-\text{O}-$ 結合이 끊어지면서 2몰의 acetone과 1몰의 epoxide를 생성하게 된다.

反應 (5)및 (6)에서 生産된 alkoxy 유리기는 (7)과 같이 TME에서 水素를 拔取하여 alcohol이 되며 (8)과 같이 β -解裂에 의하여 Methylisopropenylketone을 생성하게 된다.

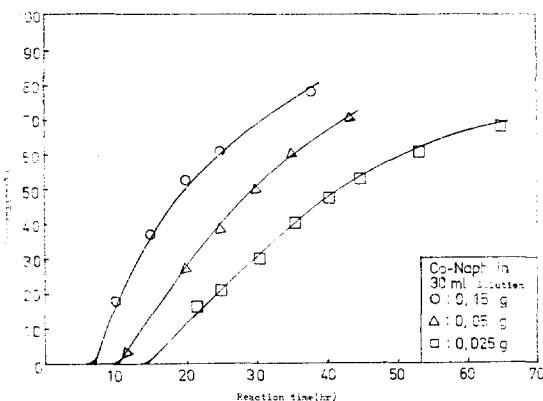


Fig. 5. Conversion vs. reaction time.

5. 結果 및 檢討

Fig. 5 에는 촉媒의 농도를 parameter 로 하여 反應時間에 따르는 TME의 轉化率을 圖示 하였다. Fig. 5 에서 보는 바와 같이 촉媒의 농도가 증가함에 따라 反應의 誘導期가 현저히 단축되며 TME의 轉化率 역시 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 촉媒농도의 증가에 따라 連鎖開始反應速度 및 連鎖分枝反應 ((4a) 및 (4b)) 速度가 빨라져서 용액내에서 遊離基의 농도가 증가하여 連鎖傳播反應이 빨리 進行되는 것으로 해석할 수 있다.

같은 反應條件下에서 촉媒를 사용하지 않고 48時間 反應시켜 본 結果 全然 反應이 進行되지 않은 것을 확인 하였으며 또한 비슷한 反應條件에서 有機金屬鹽 촉媒 대신에 連鎖開始劑인 AIBN 만을 넣고 實驗한 報告¹³⁾에 의하면 본 實驗 結果와 類似한 轉化速度를 얻은 것으로 되어 있어서 촉媒로서 cobalt-naphthenate 는 連鎖開始反應 (1)을 일으키는 것을 確認 할 수 있다.

TME의 轉化에 따르는 主 生成物들의 選擇度와의 關係를 보기 위하여 epoxide, alcohol 및 hydroperoxide의 선택도를 TME의 轉化率에 대하여 촉媒의 농도를

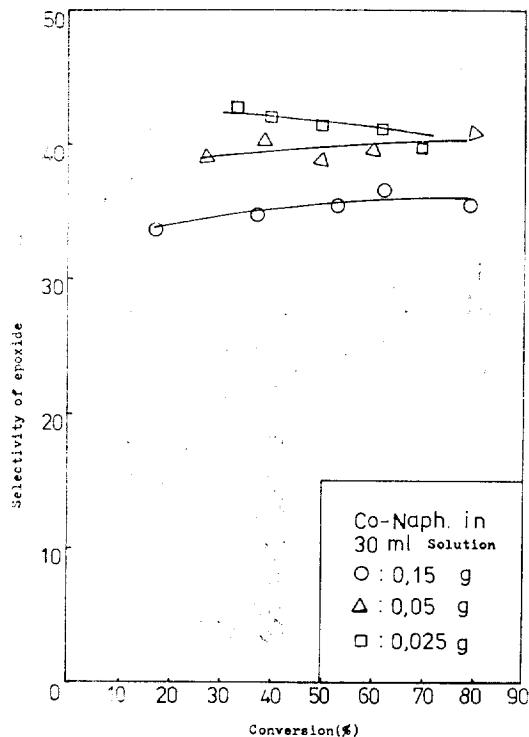


Fig. 6. Selectivity of epoxide vs. conversion.

parameter 로 하여 plot 한 結果 Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8 과 같다.

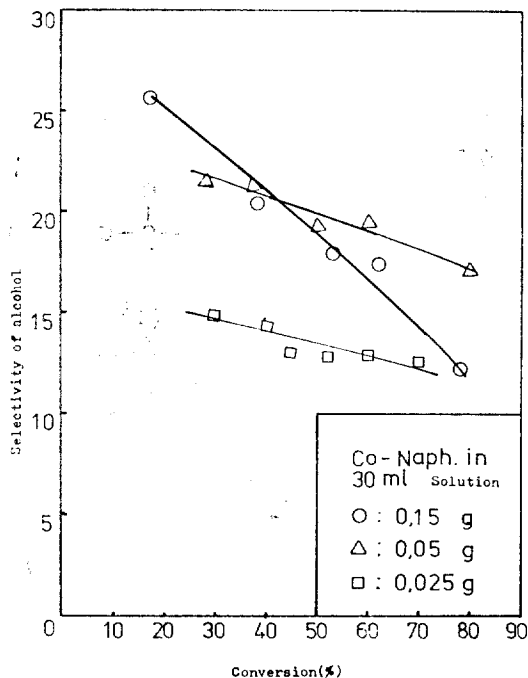


Fig. 7. Selectivity of alcohol vs. conversion.

Fig. 6 를 보면 轉化率의 變化에 따라 epoxide의 選擇도가 큰 變化를 갖지 않고 거의 一定한데 이것은 epoxide가 一次生成物로서 安定하다는 것을 의미한다. 그러나 alcohol의 選擇도는 轉化率의 증가에 따라 감소하는 현상을 보이고 있는데 이는 alcohol이 二次生成物로서 RO가 反應 (7)과 같이 水素拔取反應을 할 경우 alcohol이 生成 되나 反應 (8)과 같이 解裂되어 methyl isopropenyl ketone을 生成하거나 다른 重合反應에 의하여 소모되는 여러 경쟁반응이 있다는 것을 의미 한다.

hydroperoxide의 경우에는 轉化率의 증가에 따라 Fig. 8에서 보는 바와 같이 選擇도가 현저히 감소하고 있는데 이는 hydroperoxide가 一次生成物이지만 (4a)나 (4b)와 같이 cobalt 촉매에 의하여 그 自體가 分解하여 다른 生成物로 轉換된다는 것을 의미 한다. Fig 8에서 보면 촉매의 농도가 적을수록 hydroperoxide의 농도가 큰 것을 알 수 있는데 이것은 촉매의 농도가 작으면 hydroperoxide의 分解速度가 감소된다는 것을 뜻 한다. 文獻¹⁴⁾에 의하면 有機金屬촉媒를 사용하지 않고 AIBN 連鎖開始劑를 사용했을 경우 hydroperoxide의 농도가 epoxide의 농도보다 2.5배가 높는데 이것은 反

應 (4a)나 (4b)가 없기 때문인 것으로 해석된다. 따라서 有機金屬觸媒의 사용은 相對的으로 epoxide의 증가를 찾아오는 것으로 해석 할수 있다.

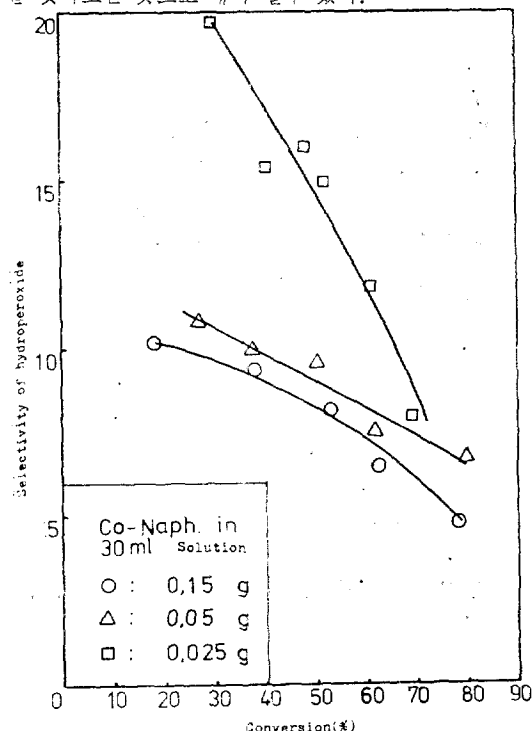
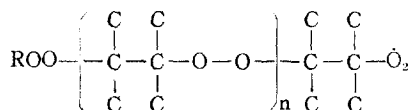


Fig. 8. Selectivity of hydroperoxide vs. conversion.

Table 2에는 反應時間 30時間에서 各生成物들의 選擇度를 觸媒의 농도에 따라 表示한 것으로 어느 경우에서나 各生成物의 合計 100%가 되지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 Table 2에 기록된 生成物 以外에도 다른 生成物들이 生成되었다는 것을 말한다. 生成物들을 gas chromatography로 分析하면 未確認된 물질이 小量의 peak로서 나타나는데 이들은 第一遊離基에 의한 生成物들로 보이며 實際로 2% 미만으로 gas chromatography로 分析할수 없는 다른 非揮發性物質이 生成된다는 것을 의미 한다. 非揮發性物質로서는 polyperoxide, polyhydroperoxide, polyether 및 polyalcohol 등을 생각할수 있다.

反應 (6)과 같이 oligomer 遊離基가 계속해서 산소 및 TME과 반응을 할 경우



와 같은 polymer 遊離基가 生成되며 이 遊離基는 다른 遊離基와 만나거나 水素拔取反應을 하여 polyperoxide 또는 polyhydroperoxide가 되며 alkoxy 遊離基가 계속

Table 2. Reaction products in the oxidation of tetramethylethylene (30 hs).

catalyst Concentration g/30 ml Solution	0.025	0.05	0.15
Conversion %	30	51	69
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$	43.0	40.5	37.5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	15.6	19.7	18.2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	21.5	10.5	7.8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5.0	4.9	4.6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$	5.2	4.5	4.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	<1.0	<1.0	<1.0

해서 TME와 반응할 경우 polyether이 生成된다. 또한 polyhydroperoxide가 分解하여 Polyalkoxy 遊離基를 生成하고 이 遊離基가 水素拔取反應을 하면 polyalcohol이 生成된다. Table 2에서 본다면 hydroperoxide는 觸媒의 농도가 증가함에 따라 분해하여 다른 生成物이 되며 遊離基의 농도가 증가함으로서 重合하여 polymer를 形成하는 것으로 해석된다. 또한 glycol은 反應中에 生成된 물이 epoxide와 反應하여 生成되는 것으로 생각된다.

6. 結 論

- 1) 올레핀系列의 炭化水素를 液相에서 酸化할 경우 파라핀系列의 炭化水素와는 달리 hydroperoxide와

- 함께 epoxide 가 一次生成物로 生成되며 alcohol, ketones, 및 glycol 등이 二次生成物로 生成된다.
- 2) 有機轉移金屬鹽을 觸媒로 사용할 경우 一次로 生成된 hydroperoxide 를 分解시켜 epoxide 의 生成反應을 촉진시킴으로서 連鎖開始劑만을 사용하는 경우보다 epoxide 에로의 選擇度를 높여준다.
- 3) cobalt-naphthenate 를 觸媒로 사용할 경우 copper-naphthenate¹³⁾나 Rh-Ir 복합체¹²⁾를 觸媒로 사용한 경우와 비슷하게 epoxide 의 선택도가 45%에 이른다.
- 4) 觸媒의 농도가 증가함에 따라 TME의 轉化率이 증가하고 反應誘導期가 감소되며 遊離基 농도의 증가로 重合反應이 증가하여 揮發性 生成物의 選擇度가 감소 된다.

감 사

본 연구는 필자가 독일 Karlsruhe Univ 에서 개최되는 "9th International Seminar for Physical Chemistry and Chemical Engineering"에 참석하여 Engler-Bunte Institute of Petrochemie Bereich 에서 이루어진 결과이다. 그곳에서 이 연구에 많은 도움을 준 Seminar 당국자들과 석유화학연구소의 Prof. Dr. Griesbaum 과 Dr. Zein El-Deen 에게 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S.J. Moss and H. Steiner, *J. Chem. Soc.*, (1965), 2372.
2. W.F. Brill and B.J. Barone, *J. Org. Chem.*, **29**(1964), 140.
3. F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(1958), 2465.
4. F.R. Mayo and A.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(1958), 2480.
5. F.R. Mayo and A.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(1958), 2493.
6. F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(1958), 2497.
7. F.R. Mayo, A.A. Miller and G.A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, (1958), 2500.
8. D.E. Van Sickle, F.R. Mayo and R.M. Arluck, *J. Am. Chem. Soc.*, (1965), 4824.
9. D.E. Van Sickle, F.R. Mayo and R.M. Arluck, *J. Am. Chem. Soc.*, (1965), 4832.
10. N.M. Emanuel, "Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbon", Plenum Press, N.Y., 1967.
11. 李載聖, 李華榮, 화학공학, **8**(1970), 50.
12. J.E. Lyan and J.O. Turner, *J. Org. Chem.*, **37**(1972), 2881.
13. Sen-Gie Yü, *Diplomarbeit*, Univ. of Karlsruhe (1973).
14. D.E. Van Sickle, et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**(1967), 967.
15. D.E. Van Sickle, et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, (1967), 977.
16. F.D. Greene and W. Adam, *J. Org. Chem.*, **29**(1964), 136.
17. L. Horner and W. Jurgeleit, *Lieligs Ann. Chem.*, **591**(1955), 138.
18. N.M. Emanuel, E.T. Denisov, et. al, "Liquid-phase Oxidation of Hydrocarbons", Plenum press, N.Y., 1967, 319.
19. 今村壽一, 平田道正, et. al, 有機合成化學, **25**(5)(1967), 421.