

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年6月27日(27.06.2024)



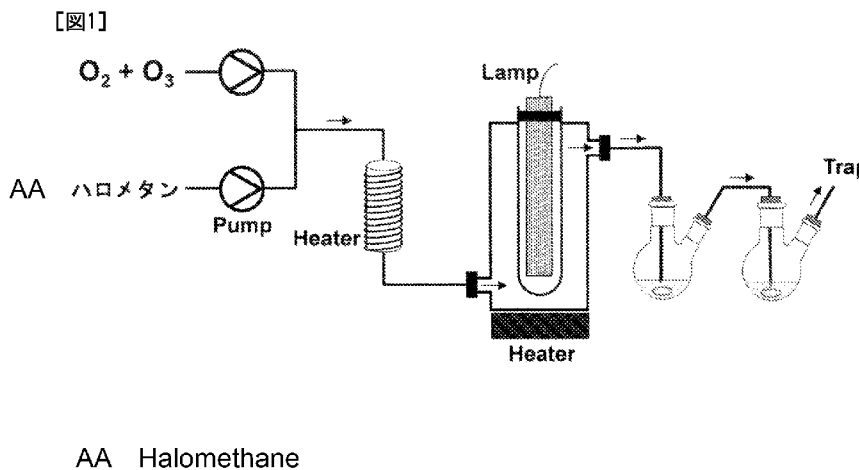
(10) 国際公開番号

WO 2024/135142 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 32/80 (2017.01) C07C 263/10 (2006.01)  
C07C 68/02 (2006.01) C07C 265/04 (2006.01)  
C07C 69/96 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/040345
- (22) 国際出願日: 2023年11月9日(09.11.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-203823 2022年12月21日(21.12.2022) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人神戸大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 Hyogo (JP). 三菱瓦斯化学株式会社
- (72) 発明者: 津田 明彦(TSUDA, Akihiko); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人アスフィ国際特許事務所 (USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBONYL HALIDE

(54) 発明の名称: ハロゲン化カルボニルの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for safely and efficiently producing a carbonyl halide. A method for producing a carbonyl halide according to the present invention is characterized by including a step for irradiating, in the presence of oxygen and ozone, a halomethane having one or more halogeno groups selected from the group consisting of chloro, bromo and iodo with light.



WO 2024/135142 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 

(57) 要約: 本発明は、ハロゲン化カルボニルを安全かつ効率的に製造する方法を提供することを目的とする。本発明に係るハロゲン化カルボニルの製造方法は、酸素およびオゾンの存在下、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群から選択される1種以上のハロゲノ基を有するハロメタンに光を照射する工程を含むことを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：ハロゲン化カルボニルの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲン化カルボニルを安全かつ効率的に製造する方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] ホスゲン等のハロゲン化カルボニルは、様々な化合物の合成中間体や素材の原料として非常に重要である。例えばカーボネート化合物は、一般的に、ホスゲンとアルコール化合物から製造される。

[0003] しかしホスゲンは、水と容易に反応して塩化水素を発生させたり、毒ガスとして利用された歴史があるなど、非常に有毒なものである。ホスゲンは主として、活性炭触媒の存在下、無水塩素ガスと高純度一酸化炭素との高発熱気相反応によって製造される。ここで用いられる一酸化炭素も有毒である。ホスゲンの基本的な製造プロセスは、1920年代から大きく変わっていない。そのようなプロセスによるホスゲンの製造には、高価で巨大な設備が必要である。しかし、ホスゲンの高い毒性のために、幅広い安全性の確保がプラント設計に不可欠であり、それが製造コストの増大につながる。

[0004] そこで本発明者の研究グループは、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素に酸素存在下で光照射してハロゲンおよび／またはハロゲン化カルボニルを生成させる技術を開発している（特許文献1）。また、 $C_{2-4}$ ハロゲン化炭化水素と酸素を含む混合ガスに気相で高エネルギー光を照射することにより、ハロゲン化カルボニルを効率的に製造できることを見出している（特許文献2）。更に、塩素など可視光によりラジカルを発生する物質および酸素の存在下、 $C_{1-4}$ ハロゲン化炭化水素を含む組成物に光照射することによりハロゲン化カルボニルを効率的に製造できることを見出している（特許文献3）。

[0005] 非特許文献1には、テトラクロロエチレン ( $C_2Cl_4$ ) の酸化反応が塩素原子により開始され、ホスゲン等が生成することが記載されている。

非特許文献1には、オゾンを用いることも記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2013-181028号公報  
特許文献2：国際公開第2022/172745号パンフレット  
特許文献3：国際公開第2021/045105号パンフレット

### 非特許文献

- [0007] 非特許文献1：ECKART MATHIASら，Can. J. Chem. ，  
VOL. 52，1974，3852-3862

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 上述したように、塩素によりハロゲン化カルボニルの酸化的光分解が促進されることが知られている。

しかし、塩素は腐食性および毒性が高く、その取り扱いには耐腐食性の特殊な設備や安全設備などの導入などが必要となるため、生産コストを上昇させてしまう。そのような理由から、塩素よりも安全で、毒性および腐食性が低く、安価に導入することができる添加剤の開発が求められてきた。

そこで本発明は、ハロゲン化カルボニルを安全かつ効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、非特許文献1ではオゾンが塩素原子により開始されるテトラクロロエチレンの酸化反応を阻害すると結論付けられているが、オゾンと酸素を併用してハロメタンを酸化的光分解すれば、塩素などのハロゲンを用いなくてもハロゲン化カルボニルを安全かつ効率的に製造できることを見出して、本発明を完成した。

以下、本発明を示す。

- [0010] [1] ハロゲン化カルボニルを製造するための方法であって、  
酸素およびオゾンの存在下、クロロ、ブromoおよびヨードからなる群から  
選択される1種以上のハロゲノ基を有するハロメタンに光を照射する工程を  
含むことを特徴とする方法。
- [2] 前記ハロメタン、前記酸素および前記オゾンを含む混合ガスに光  
を照射する前記[1]に記載の方法。
- [3] 前記酸素と前記オゾンとの合計に対する前記オゾンの割合が1 v  
o 1%以上、20 v o 1%以下である前記[1]または[2]に記載の方法  
。
- [4] 前記オゾンに対する前記ハロメタンの体積比が0.1倍以上、5  
0倍以下である前記[2]に記載の方法。
- [5] 前記混合ガスが塩素を含まない前記[2]または[4]に記載の  
方法。
- [6] 前記ハロメタンに前記光を照射する時間が60秒以上、5000  
秒以下である前記[1]～[5]のいずれかに記載の方法。
- [7] 前記ハロメタンに前記光を照射する際の温度が50℃以上、20  
0℃以下である前記[1]～[6]のいずれかに記載の方法。
- [0011] [8] カーボネート化合物を製造するための方法であって、  
前記[1]～[7]のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニル  
を製造する工程、及び、  
アルコール化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含む  
ことを特徴とする方法。
- [9] ハロゲン化ギ酸エステル化合物を製造するための方法であって、  
前記[1]～[7]のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニル  
を製造する工程、及び、  
アルコール化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含む  
ことを特徴とする方法。
- [10] イソシアネート化合物を製造するための方法であって、

前記 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

第一級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[ 1 1 ] カルバモイルハライド化合物を製造するための方法であって、前記 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

第二級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

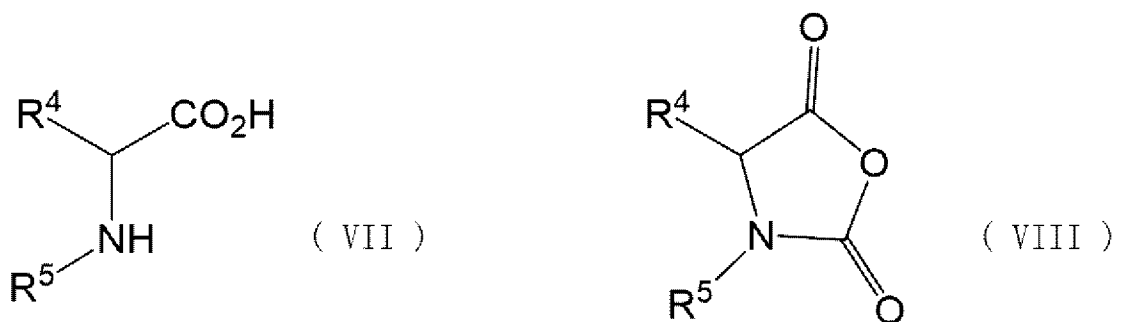
[ 1 2 ] アミノ酸-N-カルボン酸無水物を製造するための方法であって、

前記アミノ酸-N-カルボン酸無水物は下記式 ( V I I I ) で表されるものであり、

前記 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

下記式 ( V I I ) で表されるアミノ酸化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[0012] [化1]



[0013] [式中、

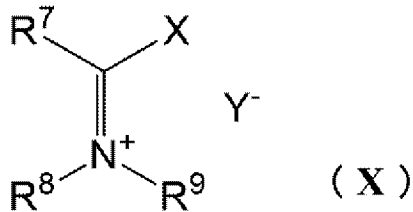
R<sup>4</sup>は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖基を示し、

R<sup>5</sup>は、H、又は P<sup>1</sup>- [ -NH-CHR<sup>6</sup>-C(=O)- ]<sub>l</sub>- (式中、R<sup>6</sup>は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖を示し、P<sup>1</sup>はアミノ基の保護基を示し、l は 1 以上の整数を示し、l が 2 以上の整数の場合、複数の R<sup>6</sup>は互い

に同一であっても異なってもよい)を示す。]

[13] ビルスマイヤー試薬を製造するための方法であって、  
前記ビルスマイヤー試薬が下記式(X)で表される塩であり、

[0014] [化2]



[0015] [式中、

R<sup>7</sup>は、水素原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、又は置換基を有していてもよいC<sub>6-12</sub>芳香族炭化水素基を示し、

R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は、独立して、C<sub>1-6</sub>アルキル基、又は置換基を有していてもよいC<sub>6-12</sub>芳香族炭化水素基を示し、また、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は一緒になって4員以上7員以下の環構造を形成してもよく、

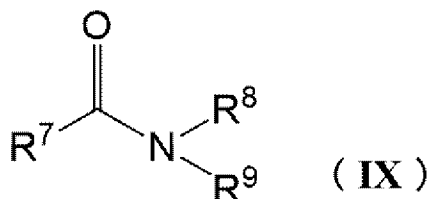
Xは、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択されるハロゲン基を示し、

Y<sup>-</sup>はカウンターアニオンを示す。]

前記[1]～[7]のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

前記ハロゲン化カルボニルと下記式(IX)で表されるアミド化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[0016] [化3]



[0017] [式中、R<sup>7</sup>～R<sup>9</sup>は上記と同義を示す。]

### 発明の効果

[0018] 本発明方法によれば、環境負荷が高く、使用や処理が制限されているハロ

メタンを原料として、有用なハロゲン化カルボニルを安全かつ効率に製造することができる。また、ハロメタン製品には安定化剤が含まれるものがあり、安定化剤がハロメタンの酸化的光分解反応を阻害することがあり得るが、本発明方法で使用されるオゾンは、かかる安定化剤を分解してハロメタンの酸化的光分解反応を促進し得る。更に、本発明方法では、腐食性や毒性の高い塩素ガス等のハロゲンガスを用いる必要がない。よって本発明は、ハロメタンの有効利用と、塩化カルボニル等のハロゲン化カルボニルの効率的な製造を可能にする技術として、産業上有用である。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明に用いられる反応システムの構成の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明に用いられる反応システムの構成の一例を示す模式図である。

[図3]図3は、本発明に用いられる反応システムの構成の一例を示す模式図である。

[図4]図4は、本発明に用いられる反応システムの構成の一例を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明方法を工程毎に説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。

#### [0021] 1. 酸化的光分解工程

本工程では、酸素およびオゾンの存在下、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群から選択される1種以上のハロゲノ基を有するハロメタンに光を照射することにより、ハロメタンを酸化的光分解し、ハロゲン化カルボニルを得る。

[0022] 本発明で用いるハロメタンは、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群から選択される1種以上のハロゲノ基を有するメタンである。かかるハロメタンは、おそらく酸素、オゾンおよび光エネルギーにより分解されてハロゲン

化カルボニルに変換される。

- [0023] 上述した通り、本発明においてハロメタンは酸化的光分解され、ハロゲン化カルボニルと同等の働きをされると考えられる。ハロメタンとしては、2以上のハロゲノ基を有するポリハロメタンが好ましく、また、全ての水素原子がハロゲノ基に置換されているペルハロメタンも好ましい。
- [0024] 具体的なハロメタンとしては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのクロロメタン；ジブロモメタン、ブロモホルム等のブロモメタン；ヨードメタン、ジヨードメタン等のヨードメタン；ブロモクロロメタン、クロロヨードメタン、ブロモヨードメタン、ブロモクロロヨードメタン等、2種以上のハロゲノ基を有するハロメタンが挙げられる。
- [0025] ハロメタンは目的とする化学反応や所望の生成物に応じて適宜選択すればよく、また、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。また、好適には、製造目的化合物に応じて、ハロメタンは1種のみ用いる。ハロメタンの中でも、気化やコストの観点からクロロを有するハロメタンが好ましく、クロロホルムがより好ましい。
- [0026] 一般的なハロメタン製品には、アミレンやエタノール等、ハロメタンの分解を阻害する安定化剤が含まれている。本発明ではハロメタンを酸化的光分解するため、安定化剤が除去されたハロメタンを使用してもよい。安定化剤が除去されたハロメタンを使用することにより、エネルギーが比較的低い可視光が使用できたり、光照射時間を低減できる等、ハロメタンをより効率的に分解できる可能性がある。ハロメタンから安定化剤を除去する方法は特に制限されないが、例えば、ハロメタンを水で洗浄して水溶性の安定化剤を除去した後、乾燥すればよい。但し、本発明方法ではオゾンを用いるため、安定化剤をオゾンで分解できる可能性があり、安定化剤を含むハロメタンをそのまま使える可能性がある。
- [0027] 本発明方法で用いるハロメタンとしては、特に、汎用溶媒としても用いられる安価なクロロホルムを使用できる。また、例えば溶媒としていったん使用したハロメタンを回収し、再利用してもよい。その際、多量の不純物や水

が含まれていると反応が阻害されるおそれがあり得るので、ある程度は精製することが好ましい。例えば、水洗により水や水溶性不純物を除去した後、無水硫酸ナトリウムや無水硫酸マグネシウムなどで脱水することが好ましい。但し、1質量%程度の水が含まれていても反応は進行すると考えられるので、生産性を低下させるような過剰な精製は必要ない。かかる水含量としては、0.5質量%以下がより好ましく、0.2質量%以下が更に好ましく、0.1質量%以下がより更に好ましい。水含量としては、検出限界以下または0質量%が好ましい。また、前記再利用ハロメタンには、ハロメタンの分解物などが含まれていてもよい。

[0028] 特にハロメタンが常温常圧で液体でない場合や気化し難い場合などには、ハロメタンに溶媒を併用してもよい。また、溶媒がハロメタンの分解を促進する可能性もある。更に、ハロメタンの酸化的光分解により生じたハロゲン化カルボニルの分解を溶媒が抑制する可能性もある。溶媒としては、ハロメタンを適度に溶解できるものが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；*n*-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンゾニトリルなどの芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒を挙げることができる。

[0029] 酸素の供給量は、ハロメタンを効率的に酸化的光分解できる範囲で適宜調整すればよい。例えば、液状のハロメタンに酸素を吹き込む場合には、ハロメタン100mLあたり10mL/min以上、500mL/min以下、0.1mmol/min以上、50mmol/min以下の酸素を供給することができる。前記割合としては、20mL/min以上が好ましく、50mL/min以上がより好ましく、また、300mL/min以下または200mL/min以下が好ましく、100mL/min以下がより好ましく、0.5mmol/min以上が好ましく、1mmol/min以上がより好ましく、30mmol/min以下または20mmol/min以下が好

ましく、 $10\text{ mmol}/\text{min}$ 以下または $5\text{ mmol}/\text{min}$ 以下がより好ましい。

[0030] 気体状のハロメタンと酸素を混合する場合には、例えば、ハロメタンに対する酸素の体積比を0.1以上、5以下とすることができ、ハロメタンに対する酸素のモル比も0.1以上、5以下とすることができる。前記体積比およびモル比としては、0.2以上が好ましく、0.5以上がより好ましく、また、3以下または2以下が好ましく、1.5以下がより好ましい。

[0031] 本発明方法において、オゾンは、ラジカル性物質ではないためその作用機構は不明であるが、ハロメタンを酸化的光分解してハロゲン化カルボニルを得る反応を促進することができ、酸素のみを用いる場合に比べて、生成したハロゲン化カルボニルを使ってより高分子量のポリマーが得られる可能性もある。また、アミレン等、ハロメタンの安定化剤をオゾンにより分解できる可能性がある。更に、オゾンにより着色成分が分解されたりその生成が抑制されることによって、反応液や目的化合物の着色が抑制される可能性もある。オゾンの供給量は、例えば、液状のハロメタンに酸素を吹き込む場合には、ハロメタン $100\text{ mL}$ あたり $0.5\text{ mL}/\text{min}$ 以上、 $50\text{ mL}/\text{min}$ 以下、 $0.005\text{ mmol}/\text{min}$ 以上、 $5\text{ mmol}/\text{min}$ 以下のオゾンを供給することができる。ハロメタンに対するオゾンの割合が高い程、ハロメタンの酸化的光分解反応が良好に進行し得る。一方、ハロメタンに対するオゾンの割合が低い程、生成したハロゲン化カルボニルの更なる光分解をより確実に抑制でき得る。前記割合としては、 $1\text{ mL}/\text{min}$ 以上が好ましく、 $2\text{ mL}/\text{min}$ 以上がより好ましく、また、 $30\text{ mL}/\text{min}$ 以下または $20\text{ mL}/\text{min}$ 以下が好ましく、 $10\text{ mL}/\text{min}$ 以下がより好ましく、 $0.01\text{ mmol}/\text{min}$ 以上が好ましく、 $0.05\text{ mmol}/\text{min}$ 以上がより好ましく、 $3\text{ mmol}/\text{min}$ 以下または $2\text{ mmol}/\text{min}$ 以下が好ましく、 $1\text{ mmol}/\text{min}$ 以下または $0.5\text{ mmol}/\text{min}$ 以下がより好ましい。

[0032] 気体状のハロメタンとオゾンを混合する場合には、例えば、ハロメタンに

対するオゾンの体積比を0.005以上、0.5以下とすることができ、ハロメタンに対するオゾンのモル比も0.005以上、0.5以下とすることができる。前記体積比およびモル比としては、0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、また、0.3以下または0.2以下が好ましく、0.15以下がより好ましい。

[0033] 気体状のハロメタンとオゾンとを混合する場合、オゾンに対するハロメタンの体積比としては、例えば、0.01倍以上、100倍以下とすることができる。当該比としては、0.05以上が好ましく、0.1以上または1以上がより好ましく、また、50倍以下または20倍以下が好ましい。

[0034] 酸素とオゾンの割合も、適宜調整すればよい。例えば、酸素とオゾンとの合計に対するオゾンの割合を1vol%以上、50vol%以下とすることができる。当該割合としては、30vol%以下が好ましく、20vol%以下がより好ましい。

[0035] 酸素とオゾンに加えて、窒素やアルゴン等の不活性ガスを混合してもよい。また、酸素源として空気を用いてもよい。空気は、コストの観点から有利である。但し、本発明では、塩素を用いないことが好ましい。塩素はハロメタンの酸化的光分解を促進し得るが、塩素は腐食性や毒性が強く、特殊な製造設備が必要となる。本発明では、ハロメタンの酸化的光分解反応の促進のため、塩素よりも安全なオゾンを用いる。

[0036] 本工程では、酸素およびオゾンの存在下、ハロメタンに光を照射する。「酸素およびオゾンの存在下」とは、液状のハロメタンに酸素およびオゾンが溶解している状態か、気体状のハロメタンと酸素およびオゾンが混合されて接している状態のいずれであってもよい。例えば、図4に模式的に示す通り、酸素およびオゾンを含む混合ガスをバブリングによりハロメタンを含む組成物に供給してもよい。ハロメタンを含む組成物は、ハロメタンのみであってもよい。

[0037] 或いは、気体状のハロメタン、酸素およびオゾンを含む混合ガスを調製し、混合ガスに光照射してもよい。混合ガスに光照射することにより、ハロメ

タンの酸化的光分解がより一層効率的に進行する可能性がある。混合ガスの調製条件は特に制限されないが、例えば図1～3に示す通り、ハロメタンを酸素およびオゾンと混合してヒーターに送達し、ハロメタンの沸点以上に加熱して気化させ、反応器に送達すればよい。ハロメタンの加熱温度の上限は、ハロメタンが有効に気化されれば特に制限されないが、例えば、沸点+50℃とすることができる。

[0038] 更に、液相と気相の二相系でハロメタンを酸化的光分解してもよい。例えば図4に示す反応システムにおいて、液状のハロメタンをヒーターにより（沸点-10℃）以上、沸点未満に加熱しつつ、液相および気相に光照射すればよい。この際、酸素およびオゾンを含む混合ガスをバブリングによりハロメタンを含む組成物に吹き込むことにより、ハロメタンの気化が促進される。ハロメタンの気化を更に促進するために、ハロメタンを含む混合物を攪拌してもよい。

[0039] ハロメタンに照射する光としては、短波長光を含む高エネルギー光を含む光を用いることができ、例えば、紫外線を含む光を用いることができる。短波長光を含む高エネルギー光により、ハロメタンを効率的に酸化的光分解できる可能性がある。具体的には、180nm以上、500nm以下の波長の光を含む光、及びピーク波長が180nm以上、500nm以下に含まれる光を用いることができる。なお、照射光の波長は適宜決定すればよいが、波長が400nm以下の光を用いることができ、波長が300nm以下の光を用いることができ、ピーク波長がこれら範囲に含まれる光も用いることができる。例えば、波長280nm以上、315nm以下のUV-Bおよび／または波長180nm以上、280nm以下のUV-Cを含む光を用いることができ、波長180nm以上、280nm以下のUV-Cを含む光を用いることができ、ピーク波長がこれら範囲に含まれる光も用いることができる。

[0040] 本発明ではオゾンの存在下でハロメタンを酸化的光分解するため、比較的低エネルギーの光でもハロメタンを酸化的光分解できる可能性がある。比較的低エネルギーの照射光としては、ピーク波長が可視光波長域に含まれる光

が挙げられる。比較的低エネルギーの光の波長範囲としては、250 nm以上、830 nm以下が挙げられ、280 nm以上が好ましく、300 nm以上がより好ましく、また、800 nm以下または700 nm以下が好ましく、600 nm以下または500 nm以下がより好ましく、400 nm以下がより更に好ましく、ピーク波長がこれら範囲に含まれる光も好ましい。

[0041] 光照射の手段は、前記波長の光を照射できるものである限り特に限定されないが、このような波長範囲の光を波長域に含む光源としては、例えば、太陽光、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ、LEDランプ等が挙げられる。反応効率やコストの点から、低圧水銀ランプおよびLEDランプが好ましく、LEDランプがより好ましい。

[0042] 照射光の強度などの条件は、ハロメタンなどに応じて適宜設定すればよいが、例えば、光源から液状または気体状のハロメタンまでの最短距離位置における所望の光の強度としては、実施規模や照射光の波長などにもよるが、 $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上、 $500 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。例えば、照射光の波長が比較的短い場合には、当該光強度としては、 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下または $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下または $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下がより更に好ましい。照射光の波長が比較的長い場合には、当該光強度としては、 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上または $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上がより好ましく、 $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上または $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であってもよく、また、 $400 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下または $300 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下がより更に好ましい。また、光源とハロメタンとの最短距離としては、1 m以下が好ましく、50 cm以下がより好ましく、10 cm以下または5 cm以下がより更に好ましい。当該最短距離の下限は特に制限されないが、0 cm、即ち、光源を液状または気体状のハロメタン中に存在せしめてもよい。

[0043] ハロメタンに光を照射する態様は特に制限されないが、例えば図1および図4に示すように、液状または気体状のハロメタンが存在する反応器の中に

光源を配置すればよい。また、図2および図3に示す通り、液状または気体状のハロメタンが存在する透明な反応器の周りに、1以上の光源を配置してもよい。

[0044] ハロメタンは、酸素とオゾンと照射光により酸化的にハロゲン化カルボニルへ光分解されると考えられる。しかし、ハロゲン化カルボニルは、特に高エネルギー光により分解されることも知られている。よって、生成したハロゲン化カルボニルが過剰に分解しないよう、光の照射条件を調整することが重要である。

[0045] 例えば、ハロメタンに光を照射する時間としては、照射光の波長や反応温度にもよるが、1秒以上、5000秒以下が好ましい。ハロメタン、酸素およびオゾンを含む流動混合ガスに光を照射する時間とは、混合ガスに光を連続照射するための光反応容器における流動混合ガスの滞留時間ということもできる。当該時間が1秒以上であれば、ハロメタンをより確実に酸化的光分解でき得、5000秒以下であれば、生成したハロゲン化カルボニルの過剰な分解をより確実に抑制することができ得る。当該時間としては、5秒以上または10秒以上が好ましく、30秒以上または60秒以上がより好ましく、120秒以上または600秒以上がより更に好ましく、また、3000秒以下が好ましく、2000秒以下がより好ましく、1000秒以下がより更に好ましい。また、ハロゲン化カルボニルの分解を抑制するために、ピーク波長が300nm以上の比較的低エネルギー光を用いることもできる。

[0046] 流動混合ガスに高エネルギー光を照射するための光反応容器における流動混合ガスの流速は、光反応容器の内部体積も考慮して決定することが好ましい。例えば、光反応容器の内部体積が大きい場合には、混合ガスの滞留時間が長くなる傾向があるので流速を速くし、逆に該内部体積が小さい場合には、混合ガスの流速を遅く調整することが好ましい。具体的には、光反応容器の内部体積(L) / 流動混合ガスの流速(L/秒) が、光反応容器中の流動混合ガスの滞留時間(秒) に相当することから、所望の滞留時間と光反応容器の内部体積から、流動混合ガスの流速を決定することができる。また、光

反応容器内における流動混合ガスの線速度としては、 $0.001\text{ m/分}$ 以上、 $100\text{ m/分}$ 以下程度に調整することができる。当該線速度が $0.001\text{ m/分}$ 以上であれば、気相反応によりハロメタンから生成したハロゲン化カルボニルの光分解をより確実に抑制することができ、 $100\text{ m/分}$ 以下であれば、ハロメタンからハロゲン化カルボニルへの変換に対する十分な時間をより確実に得ることができる。当該線速度とは、光反応容器内を通過する流動混合ガスの速度を、光反応容器内の断面積で除することで計算することができる。光反応容器内の断面積が一定でない場合には、当該断面積は、流動混合ガスの移動方向における光反応容器の断面積の平均値とみなせばよい。当該平均値は、光反応容器内の体積を、光反応容器内における流動混合ガスの移動方向の長さで除することで求めることができる。当該線速度としては、 $0.01\text{ m/分}$ 以上が好ましく、また、 $50\text{ m/分}$ 以下または $20\text{ m/分}$ 以下が好ましく、 $10\text{ m/分}$ 以下または $5\text{ m/分}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ m/分}$ 以下または $0.5\text{ m/分}$ 以下がより更に好ましい。

[0047] ハロメタンに光照射する際の温度は、ハロメタンを酸化的光分解することができ且つ生成したハロゲン化カルボニルの過剰な分解を抑制できる範囲で適宜調整すればよい。前記温度としては、例えば、 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下とすることができる。当該温度としては、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上または $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上または $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上がより更に好ましく、また、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下がより更に好ましい。前記温度は、反応器に設置したヒーターや熱媒により調整することができる。

[0048] ハロメタン、酸素およびオゾンを含む混合ガスに光照射する際、混合ガスは加圧しなくてもよいが、少なくとも混合ガスが反応容器を通過できる程度に加圧してもよい。また、混合ガスの加圧により生産性が向上することもある。反応容器内における混合ガスのゲージ圧は、 $0\text{ MPa G}$ 以上、 $2\text{ MPa G}$ 以下に調整することができ、 $1\text{ MPa G}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ MPa G}$ 以下がより好ましい。

[0049] 本工程により、ハロメタンが酸化的光分解されてハロゲン化カルボニル [  $X-C(=O)-X$  (Xは、クロロ、ブromoおよびヨードからなる群から選択される1種以上のハロゲノ基を示す。) ] が生成すると考えられる。また、ハロゲン化カルボニルのみならず、ハロゲン化カルボニルと同様の働きをするハロゲン化カルボニル様化合物が生成することも考えられる。本発明に係るハロゲン化カルボニルには、かかるハロゲン化カルボニル様化合物も含まれるものとする。以下、ハロゲン化カルボニルを使った反応の代表例につき説明する。

[0050] 3. 後反応工程 — カーボネート化合物の製造

ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物を反応させることにより、カーボネート化合物を製造することができる。

[0051] 反応の態様は特に制限されず、例えば、図1～4に示すように、アルコール化合物を含む組成物へ、生成したハロゲン化カルボニルを含むガスを吹き込めばよい。また、例えば図4に示す反応システムにおいて、ハロメタンとアルコール化合物を含む組成物へ酸素とオゾン吹き込みつつ光照射することにより、組成物中に生成したハロゲン化カルボニルを即座にアルコール化合物と反応させたり、アルコール化合物をハロメタンと共に気相に連続供給し、気相中に生成したハロゲン化カルボニルを即座にアルコール化合物と反応させることも可能である。

[0052] 光反応器とアルコール化合物などの反応物との反応のための反応器の間には、冷却器を設けてもよい。冷却器の温度は、生成したハロゲン化カルボニルが通過できるよう調整することが好ましい。例えば、ハロゲン化カルボニルの内、塩化カルボニル [  $Cl-C(=O)-Cl$  ] の沸点は  $8.2^{\circ}C$  であるため、塩化カルボニルが生成する場合には、冷却器の温度は  $10^{\circ}C$  以上、常温未満に設定することが好ましい。なお、ハロゲン化カルボニルはジハロゲン化カルボニルともいい、塩化カルボニルは二塩化カルボニルともいう。

[0053] アルコール化合物とは、水酸基を有する有機化合物であり、例えば、下記式(1)で表される一価アルコール化合物、又は下記式(11)で表される

二価アルコール化合物が挙げられる。以下、式×で表される化合物を「化合物×」と略記する場合がある。例えば、「式(1)で表される一価アルコール化合物」を「一価アルコール化合物(1)」と略記する場合がある。



[式中、 $R^1$ は一価有機基を示し、 $R^2$ は二価有機基を示す。]

[0054] 有機基は、本工程における反応に不活性なものであれば特に制限されないが、例えば、置換基を有していてもよい $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい $C_{6-30}$ 芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいヘテロアリーール基、2以上、5以下の、置換基を有していてもよい $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基および置換基を有していてもよい $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基が結合した有機基、並びに、2以上、5以下の、置換基を有していてもよい $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基および置換基を有していてもよいヘテロアリーール基が結合した有機基を挙げることができる。

[0055]  $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基としては、例えば、 $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基、 $C_{3-10}$ 環状脂肪族炭化水素基、及び2以上、5以下の $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基および $C_{3-10}$ 環状脂肪族炭化水素基が結合した有機基を挙げることができる。

[0056] 「 $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基」は、炭素数1以上、10以下の直鎖状または分枝鎖状の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば一価 $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基としては、 $C_{1-10}$ アルキル基、 $C_{2-10}$ アルケニル基、及び $C_{2-10}$ アルキニル基を挙げることができる。

[0057]  $C_{1-10}$ アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、2,2-ジメチルエチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、4-メチル-2-ペンチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル等が挙げられる。好ましくは $C_{2-8}$ アルキル基であり、より好ましくは $C_{4-6}$ アルキル基である。

[0058]  $C_{2-10}$ アルケニル基としては、例えば、エテニル(ビニル)、1-プロペニ

ル、2-プロペニル（アリル）、ブテニル、ヘキセニル、オクテニル、デセニル等が挙げられる。好ましくは $C_{2-8}$ アルケニル基であり、より好ましくは $C_{4-6}$ アルケニル基である。

[0059]  $C_{2-10}$ アルキニル基としては、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ヘキシニル、オクチニル、ペンタデシニル等が挙げられる。好ましくは $C_{2-8}$ アルキニル基であり、より好ましくは $C_{2-6}$ アルキニル基である。

[0060] 「 $C_{3-10}$ 環状脂肪族炭化水素基」とは、炭素数3以上、10以下の環状の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば一価 $C_{3-10}$ 環状脂肪族炭化水素基としては、 $C_{3-10}$ シクロアルキル基、 $C_{4-10}$ シクロアルケニル基、及び $C_{4-10}$ シクロアルキニル基を挙げることができる。

[0061] 2以上、5以下の $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基および $C_{3-10}$ 環状脂肪族炭化水素基が結合した有機基としては、例えば、 $C_{3-10}$ 一価環状脂肪族炭化水素基- $C_{1-10}$ 二価鎖状脂肪族炭化水素基や、 $C_{1-10}$ 一価鎖状脂肪族炭化水素基- $C_{3-10}$ 二価環状脂肪族炭化水素基- $C_{1-10}$ 二価鎖状脂肪族炭化水素基が挙げられる。

[0062] 「 $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基」とは、炭素数が6以上、12以下の芳香族炭化水素基をいう。例えば、一価 $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基は、フェニル、インデニル、ナフチル、ビフェニル等であり、好ましくはフェニルである。

[0063] 「 $C_{6-30}$ 芳香族炭化水素基」とは、炭素数が6以上、30以下の芳香族炭化水素基をいう。例えば、二価 $C_{6-30}$ 芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン、インデニレン、ナフチレン、ビフェニレン等の二価 $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基に加えて、後記のアルコール化合物（I-1）が挙げられる。

[0064] 「ヘテロアリール基」とは、窒素原子、酸素原子または硫黄原子などのヘテロ原子を少なくとも1個有する5員環芳香族ヘテロシクリル基、6員環芳香族ヘテロシクリル基または縮合環芳香族ヘテロシクリル基をいう。例えば、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チエニル、フリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、チアジアゾール等の1価5員環ヘテロアリール基；ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル等の1価6員環ヘテロアリール基；インドリル、イソインドリル、キ

ノリニル、イソキノリニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、クロメニル等の一価縮合環芳香族ヘテロシクリル基を挙げることができる。

[0065] 「2以上、5以下の、 $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基および $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基が結合した有機基」としては、例えば、 $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基- $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基、 $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基- $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基、 $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基- $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基- $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基、及び $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基- $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基- $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基が挙げられ、「2以上、5以下の、 $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基およびヘテロアリール基が結合した有機基」としては、例えば、ヘテロアリール基- $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基、 $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基-ヘテロアリール基、 $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基-ヘテロアリール基- $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基、及びヘテロアリール基- $C_{1-10}$ 鎖状脂肪族炭化水素基-ヘテロアリール基が挙げられる。

[0066]  $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲノ基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選択される1以上の置換基を挙げることができ、ハロゲノ基が好ましい。 $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基およびヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、ハロゲノ基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選択される1以上の置換基を挙げることができ、ハロゲノ基が好ましい。「ハロゲノ基」としては、フルオロ、クロロ、ブロモ、及びヨードが挙げられ、フルオロが好ましい。

[0067] また、アルコール化合物は、置換基としてフルオロ基を必須的に有するフッ素化アルコール化合物と、フルオロ基に置換されていない非フッ素化アルコールに分けることもできる。非フッ素化アルコールが置換基として有していてもよいハロゲノ基は、クロロ、ブロモ、及びヨードから選択される1以上のハロゲノ基である。なお、置換基としてフルオロ基を有する基「 $R^x$ 」は、「 $R_F^x$ 」と表記してもよい。

[0068] 「 $C_{1-6}$ アルキル基」とは、炭素数1以上、6以下の直鎖状または分枝鎖状の

一価飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば、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、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル等である。好ましくは $C_{1-4}$ アルキル基であり、より好ましくは $C_{1-2}$ アルキル基であり、より更に好ましくはメチルである。

[0069] 「 $C_{1-6}$ アルコキシ基」とは、炭素数1以上、6以下の直鎖状または分枝鎖状の飽和脂肪族炭化水素オキシ基をいう。例えば、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、*t*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*n*-ヘキソキシ等であり、好ましくは $C_{1-4}$ アルコキシ基であり、より好ましくは $C_{1-2}$ アルコキシ基であり、より更に好ましくはメトキシである。

[0070] 一価アルコール化合物(1)は、フッ素化アルコール化合物であってもよい。一価フッ素化アルコール化合物(1)としては、例えば、ジフルオロエタノール、トリフルオロエタノール等のフッ素化エタノール；モノフルオロプロパノール、ジフルオロプロパノール、トリフルオロプロパノール、テトラフルオロプロパノール、ペンタフルオロプロパノール、ヘキサフルオロプロパノール等のフッ素化プロパノールが挙げられる。

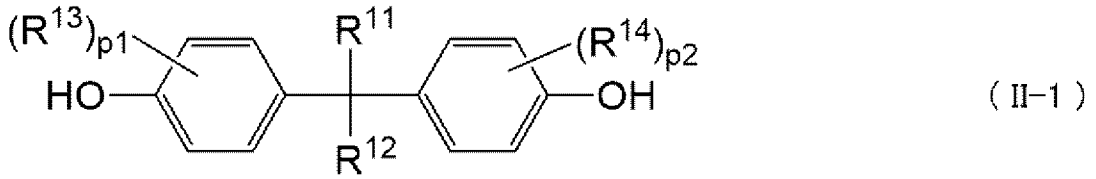
[0071] 二価有機基としては、一価有機基の例示に相当する二価有機基が挙げられる。例えば、一価有機基である $C_{1-10}$ アルキル基、 $C_{2-10}$ アルケニル基、及び $C_{2-10}$ アルキニル基に相当する二価有機基は、 $C_{1-10}$ アルカンジイル、 $C_{2-10}$ アルケンジイル基、及び $C_{2-10}$ アルキンジイル基である。

[0072] また、二価有機基は、二価(ポリ)アルキレングリコール基 $[-O-R^2-]_n-$  [式中、 $R^2$ は $C_{1-8}$ アルカンジイル基を表し、 $n$ は1以上、50以下の整数を表す。] であってもよい。

[0073] 更に、二価アルコール化合物(11)としては、例えば、以下の二価アルコール化合物(11-1)が挙げられる。

[0074]

[化4]



[0075] [式中、

$R^{11}$ と $R^{12}$ は、独立して、H、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ フルオロアルキル基、若しくは $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基を示すか、又は一緒になって $C_{1-6}$ アルキルで置換されてもよい $C_{3-6}$ シクロアルキルを形成し、

$R^{13}$ と $R^{14}$ は、独立して、H、 $C_{1-6}$ アルキル基、又は $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素基を示し、 $p_1$ または $p_2$ が2以上の整数である場合、複数の $R^{13}$ または $R^{14}$ は互いに同一であっても異なってもよく、

$p_1$ と $p_2$ は、独立して、0以上、4以下の整数を表す。]

[0076] 二価アルコール化合物(II-1)として具体的には、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパンを挙げることができ、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。

[0077] 二価アルコール化合物(II)は、フッ素化アルコール化合物であってもよい。二価フッ素化アルコール化合物(II)としては、例えば、フッ素化エチレングリコール；モノフルオロプロピレングリコール、ジフルオロプロピレングリコール等のフッ素化プロピレングリコール；モノフルオロブタンジオール、ジフルオロブタンジオール、トリフルオロブタンジオール、テトラフルオロブタンジオール等のフッ素化ブタンジオール；モノフルオロペン

タンジオール、ジフルオロペンタンジオール、トリフルオロペンタンジオール、テトラフルオロペンタンジオール、ペンタフルオロペンタンジオール、ヘキサフルオロペンタンジオール等のフッ素化ペンタンジオール；モノフルオロヘキサジオール、ジフルオロヘキサジオール、トリフルオロヘキサジオール、テトラフルオロヘキサジオール、ペンタフルオロヘキサジオール、ヘキサフルオロヘキサジオール、ヘプタフルオロヘキサジオール、オクタフルオロヘキサジオール等のフッ素化ヘキサジオール；モノフルオロヘプタンジオール、ジフルオロヘプタンジオール、トリフルオロヘプタンジオール、テトラフルオロヘプタンジオール、ペンタフルオロヘプタンジオール、ヘキサフルオロヘプタンジオール、ヘプタフルオロヘプタンジオール、オクタフルオロヘプタンジオール、ノナフルオロヘプタンジオール、デカフルオロヘプタンジオール等のフッ素化ヘプタンジオール；モノフルオロオクタンジオール、ジフルオロオクタンジオール、トリフルオロオクタンジオール、テトラフルオロオクタンジオール、ペンタフルオロオクタンジオール、ヘキサフルオロオクタンジオール、ヘプタフルオロオクタンジオール、オクタフルオロオクタンジオール、ノナフルオロオクタンジオール、デカフルオロオクタンジオール、ウンデカフルオロオクタンジオール、ドデカフルオロオクタンジオール等のフッ素化オクタンジオール；モノフルオロノナンジオール、ジフルオロノナンジオール、トリフルオロノナンジオール、テトラフルオロノナンジオール、ペンタフルオロノナンジオール、ヘキサフルオロノナンジオール、ヘプタフルオロノナンジオール、オクタフルオロノナンジオール、ノナフルオロノナンジオール、デカフルオロノナンジオール、ウンデカフルオロノナンジオール、ドデカフルオロノナンジオール、トリデカフルオロノナンジオール、テトラデカフルオロノナンジオール等のフッ素化ノナンジオール；モノフルオロデカンジオール、ジフルオロデカンジオール、トリフルオロデカンジオール、テトラフルオロデカンジオール、ペンタフルオロデカンジオール、ヘキサフルオロデカンジオール、ヘプタフルオロデカンジオール、オクタフルオロデカンジオール、ノナフルオロデカンジ

オール、デカフルオロデカンジオール、ウンデカフルオロデカンジオール、ドデカフルオロデカンジオール、トリデカフルオロデカンジオール、テトラデカフルオロデカンジオール、ペンタデカフルオロデカンジオール、ヘキサデカフルオロデカンジオール等のフッ素化デカンジオール；フッ素化ジエチレングリコール、フッ素化トリエチレングリコール、フッ素化テトラエチレングリコール、フッ素化ペンタエチレングリコール、フッ素化ヘキサエチレングリコール等のフッ素化ポリエチレングリコールが挙げられる。

[0078] アルコール化合物の使用量は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、生成するハロゲン化カルボニルに対するアルコール化合物のモル比を  $(2 / \text{アルコール化合物の価数})$  以上、 $(20 / \text{アルコール化合物の価数})$  以下にすることが好ましい。例えば、生成するハロゲン化カルボニルに対してモル比が1以上の二価アルコール化合物を用い、当該モル比が2以上の一価アルコール化合物を用いることができる。過剰のアルコール化合物を用いることにより、より効率的にカーボネート化合物を得ることができる。但し、使用したハロメタンに対するハロゲン化カルボニルの収率が一定でないことから、ハロメタンに対するアルコール化合物のモル比を  $(2 / \text{アルコール化合物の価数})$  以上、 $(20 / \text{アルコール化合物の価数})$  以下にすることが好ましい。例えば、ハロメタンに対する二価アルコール化合物のモル比を1以上、ハロメタンに対する一価アルコール化合物のモル比を2以上とすることが好ましい。二価アルコールの前記モル比としては、1.5以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下が好ましい。一価アルコールの前記モル比としては、2以上が好ましく、4以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、10以下が好ましい。

[0079] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物との反応を促進するために、塩基を用いてもよい。塩基は、無機塩基と有機塩基に分類される。無機塩基としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等、アルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等、第2族金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム

、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等、アルカリ金属の炭酸水素塩；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等、第2族金属の水酸化物；フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等、アルカリ金属のフッ化物塩が挙げられ、吸湿性や潮解性が比較的低い、アルカリ金属または第2族金属の炭酸塩または炭酸水素塩が好ましく、アルカリ金属の炭酸塩がより好ましい。無機塩基を用いる場合には、粉末状などの微細なものを用いたり、水溶液を用いてもよい。有機塩基としては、テトラハロエチレンの光反応による生成物との低反応性の観点から、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等のトリ(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミン；ナトリウム tert-ブトキシド、カリウム tert-ブトキシド等、アルカリ金属の tert-ブトキシド；ジアザビシクロウンデセン、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムテトラメチルピペリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(MTBD)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン(TMG)、及びN-メチルモルホリン等、非求核性の有機塩基を用いることができ、ピリジンやルチジン等の低求核性の有機塩基を用いることもできる。

[0080] ハロメタンの酸化光分解反応やハロゲン化カルボニルとアルコール化合物との反応の際には、塩化水素などのハロゲン化水素が副生する。塩基は、かかるハロゲン化水素の捕捉に有効であるが、コイル反応装置など、口径の小さい反応管を用いる場合、ハロゲン化水素と塩基との塩が析出し、目詰まりを引き起こすことがある。このような場合、ハロゲン化水素と塩基との塩がイオン液体となる塩基を用いることが好ましい。かかる塩基としては、例えば、1-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体などの有機塩基など

が挙げられる。また、ピリジン等、その塩酸塩の融点が比較的低い塩基も用いることができる。

[0081] 塩基の使用量は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、例えば、ハロメタン 1 mol に対して、1 mol 以上、10 mol 以下とすることができる。

[0082] 塩基は、例えば、アルコール化合物に添加しておいてもよいし、アルコール化合物と共に連続注入してもよい。

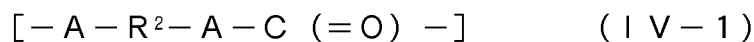
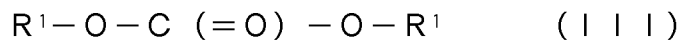
[0083] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物とを反応させる場合には、溶媒を用いてもよい。溶媒は、例えば、アルコール化合物を含む組成物へ添加すればよい。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンゾニトリルなどの芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素溶媒を挙げることができる。

[0084] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物とを反応させるための温度は特に限定されず、適宜調整すればよいが、例えば、0℃以上、250℃以下とすることができる。当該温度としては、10℃以上がより好ましく、20℃以上がより更に好ましく、また、200℃以下または150℃以下がより好ましく、100℃以下または80℃以下がより更に好ましい。但し、塩基を用いない場合や、塩基を用い且つ反応をより促進したい場合には、当該温度を50℃以上や100℃以上など、比較的高く調整してもよい。

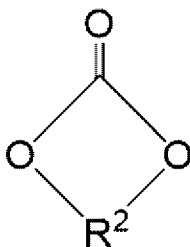
[0085] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物とを反応させるための時間は特に限定はされず、適宜調整すればよいが、例えば、0.5時間以上、50時間以下が好ましい。当該反応時間としては、1時間以上がより好ましく、5時間以上がより更に好ましく、また、30時間以下がより好ましく、20時間以下がより更に好ましい。また、ハロゲン化カルボニルの生成が完了した

後も、例えばアルコール化合物の消費が確認されるまで反応液の攪拌を継続してもよい。

[0086] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物との反応により、一価アルコール化合物 (I) を用いる場合には、下記式 (I I I) で表される鎖状カーボネート化合物が生成し、二価アルコール化合物 (I I) を用いる場合には、下記式 (I V - 1) で表される単位を含むポリカーボネート化合物、又は下記式 (I V - 2) で表される環状カーボネート化合物が生成する。二価アルコール化合物 (I I) を用いる場合、ポリカーボネート化合物 (I V - 1) が生成するか或いは環状カーボネート化合物 (I V - 2) が生成するか、またそれらの生成割合は、主に二価アルコール化合物 (I I) における2つの水酸基間の距離や化学構造のフレキシビリティに依存する。具体的には、予備実験などにより確認すればよい。



[0087] [化5]



(IV-2)

[0088] 本発明によれば、重合反応が非常に効率的に進行し、分子量の大きいポリカーボネート化合物が得られる可能性がある。例えば、本発明方法により得られるポリカーボネート化合物のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で分析したポリスチレン換算の重量平均分子量としては10,000以上、1,000,000以下が好ましく、数平均分子量としては5,000以上、500,000以下が好ましい。

[0089] 4. 後反応工程 — ハロゲン化ギ酸エステルの製造

上記のカーボネート化合物の製造方法において、塩基を使用せず、且つハロメタンに対するアルコール化合物のモル比を1未満とすることで、主にハ

ロゲン化ギ酸エステルが得られる。当該モル比としては、0.9以下が好ましく、0.8以下がより好ましい。条件によっては、カーボネート化合物とハロゲン化ギ酸エステルの両方が得られる。アルコール化合物としては、前記一価アルコール化合物(1)を用いることができる。また、フッ素化一価アルコール化合物(1)からはハロゲン化ギ酸フッ素化エステルが得られ、非フッ素化一価アルコール化合物(1)からはハロゲン化ギ酸非フッ素化エステルが得られる。

[0090] 5. 後反応工程 - イソシアネート化合物の製造

ハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物を反応させることにより、イソシアネート化合物を製造することができる。イソシアネート化合物は、カルバメート化合物やウレタン化合物などの原料として有用である。反応の態様としては、上記のカーボネート化合物の製造方法において、下記の点以外、アルコール化合物の代わりに第一級アミン化合物を用いればよい。

[0091] 第一級アミン化合物は、1以上のアミノ基(-NH<sub>2</sub>基)を有する化合物であれば特に制限されず、例えば、第一級アミン化合物(V) : R<sup>3</sup>-(NH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>を用いることができる。式中、R<sup>3</sup>は、m価の有機基を示し、mは1以上、6以下の整数を示し、5以下、4以下または3以下が好ましく、1または2がより好ましく、2がより更に好ましい。

[0092] 有機基R<sup>3</sup>のうち、一価有機基としては上記カーボネート化合物の製造方法における一価有機基R<sup>1</sup>と同様の基を挙げることができ、二価有機基としては二価有機基R<sup>2</sup>と同様の基を挙げることができる。また、三価以上の有機基としては、一価有機基R<sup>1</sup>の例示に相当する三価以上の有機基が挙げられる。例えば、一価有機基であるC<sub>1-10</sub>アルキル基、C<sub>2-10</sub>アルケニル基、及びC<sub>2-10</sub>アルキニル基に相当する三価有機基は、C<sub>1-10</sub>アルカントリイル、C<sub>2-10</sub>アルケントリイル基、及びC<sub>2-10</sub>アルキントリイル基である。

[0093] ハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物(V)との反応により、イソシアネート化合物(VI) : R<sup>3</sup>-(N=C=O)<sub>m</sub>が得られる。但し、生成したR<sup>3</sup>-(N=C=O)<sub>m</sub>と第一級アミン化合物(V)とが反応してウレア化合

物 $R^3-NH-C(=O)-NH-R^3$ が生成する可能性がある。かかる反応を抑制するためには、ハロメタンに対する第一級アミン化合物(V)のモル比を1以下に調整したり、第一級アミン化合物(V)として塩を用いたり、塩基を用いないことが好ましい。また、生成したハロゲン化カルボニルを溶媒に溶解してハロゲン化カルボニル溶液を調製し、当該溶液へ第一級アミン化合物(V)またはその溶液を添加して第一級アミン化合物(V)に対するハロゲン化カルボニルのモル比を1超に保つことにより、イソシアネート化合物を効率的に製造することができる。

[0094] 目的化合物がイソシアネート化合物である場合には、生成するハロゲン化カルボニルに対する第一級アミン化合物(V)のモル比を1以下にすることが好ましいが、ハロゲン化カルボニルの正確な生成量を予測することは難しいことがあるため、使用するハロメタンに対する第一級アミン化合物(V)のモル比を1未満にすることが好ましい。当該モル比としては、0.5以下が好ましく、0.2以下がより好ましく、また、0.001以上が好ましく、0.05以上がより好ましい。一方、目的化合物がウレア化合物である場合には、当該比としては2以上が好ましく、4以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましい。

[0095] 目的化合物がイソシアネート化合物である場合には、イソシアネート化合物はアミン塩とは反応しがたいため、第一級アミン化合物(V)として塩を用いることが好ましい。かかる塩としては、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、リン酸塩などの無機酸塩；シュウ酸塩、マロン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、安息香酸塩、トリフルオロ酢酸塩、酢酸塩、メタンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩などの有機酸塩が挙げられる。

[0096] ハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物との反応のための温度は、例えばハロゲン化カルボニルの液体状態を維持するために、アルコール化合物との反応温度よりも低く設定することが好ましい。例えば、当該反応温度を

15℃以下とすることができ、10℃以下が好ましく、5℃以下がより好ましく、2℃以下がより更に好ましい。当該温度の下限は特に制限されないが、例えば、当該温度としては−80℃以上が好ましく、−20℃以上または−15℃以上がより好ましい。

[0097] 目的化合物がイソシアネート化合物であり、且つ塩基を用いる場合には、塩基としては、複素環式芳香族アミンおよび非求核性強塩基から選択される1種以上の塩基が好ましい。複素環式芳香族アミンは、少なくとも一つの複素環を含み且つ−NH<sub>2</sub>以外のアミン官能基を少なくとも一つ有している化合物をいう。複素環式芳香族アミンとしては、例えば、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、2,3-ルチジン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン、3,5-ルチジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、4-クロロピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの、ピリジンおよびその誘導体などを挙げるができる。

[0098] 「非求核性強塩基」とは、立体的な障害により窒素原子上の孤立電子対の求核性が弱い塩基性の強い塩基をいう。例えば、トリエチルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(MTBD)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)、及び1,1,3,3-テトラメチルグアニジン(TMG)を挙げるができる。また、塩基性度が比較的高い塩基を用いてもよい。例えば、アセトニトリル中における塩基性度( $pK_{BH^+}$ )が20以上の塩基として、TBD( $pK_{BH^+}$ : 25.98)、MTBD( $pK_{BH^+}$ : 25.44)

、DBU ( $pK_{BH^+} : 24.33$ )、DBN ( $pK_{BH^+} : 23.89$ )、及びTMG ( $pK_{BH^+} : 23.30$ )を用いることができる。

[0099] その他、塩基としては、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、N-エチル-N-メチルブチルアミン、1-メチルピロリジン等の汎用有機アミンも用い得る。

[0100] なお、目的化合物がウレア化合物である場合には、ハロメタンや生成したハロゲン化カルボニルに対する第一級アミン化合物のモル比を1超とすることが好ましい。当該モル比としては、1.5以上が好ましく、2以上がより好ましい。

[0101] 6. 後反応工程 — カルバモイルハライド化合物の製造

ハロゲン化カルボニルと第二級アミン化合物を反応させることにより、カルバモイルハライド化合物を製造することができる。カルバモイルハライド化合物は、カルバメートエステル、例えば殺虫特性を有するカルバメート化合物など、医薬や農薬などの生理活性物質などの合成中間体として有用である。反応の態様としては、上記のイソシアネート化合物の製造方法において、第一級アミン化合物の代わりに第二級アミン化合物を用いればよい。

[0102] 第二級アミン化合物は、1以上の二級アミノ基 ( $-NHR$ 基) を有する化合物であれば特に制限されず、例えば、第二級アミン化合物 (X I) :  $R^{21}-NH-R^{22}$ を用いることができる。式中、 $R^{21}$ と $R^{22}$ は、独立して、一価有機基を示し、上記カーボネート化合物の製造方法における一価有機基 $R^1$ と同様の基を挙げることができ、 $C_{1-10}$ アルキル基が好ましい。

[0103] ハロゲン化カルボニルと第二級アミン化合物 (X I) との反応により、カルバモイルハライド化合物 (X I I) :  $R^{21}R^{22}N-C(=O)-X$  (式中、Xは、クロロ、ブromoおよびヨードからなる群から選択される1種以上のハロゲノ基) が得られる。但し、生成した $R^{21}R^{22}N-C(=O)-X$ と第二級アミン化合物 (X I) とが反応してウレア化合物 $R^{21}R^{22}N-C(=O)-NR^{21}R^{22}$ が生成する可能性がある。かかる反応を抑制するためには、第二級アミン化合物 (X I) の使用量を比較的低く調整、例えば、メタンに対する第

二級アミン化合物（X1）のモル比を1以下に調整したり、塩基を用いないことが好ましい。また、生成したハロゲン化カルボニルを溶媒に溶解してハロゲン化カルボニル溶液を調製し、当該溶液へ第二級アミン化合物（X1）またはその溶液を添加して第二級アミン化合物（X1）に対するハロゲン化カルボニルのモル比を1超に保つことにより、カルバモイルハライド化合物を効率的に製造することができる。

[0104] 目的化合物がカルバモイルハライド化合物である場合には、第二級アミン化合物（X1）の使用量を比較的低く調整、例えば、生成するハロゲン化カルボニルに対する第二級アミン化合物（X1）のモル比を1以下にすることが好ましいが、ハロゲン化カルボニルの正確な生成量を予測することは難しいことがあるため、使用するメタンに対する第二級アミン化合物（X1）のモル比を1未満にすることが好ましい。当該モル比としては、0.5以下が好ましく、0.2以下がより好ましく、また、0.001以上が好ましく、0.05以上がより好ましい。一方、目的化合物がウレア化合物である場合には、当該比としては2以上が好ましく、4以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましい。

[0105] ハロゲン化カルボニルと第二級アミン化合物（X1）との反応のための温度は、例えばハロゲン化カルボニルの液体状態を維持するために、アルコール化合物との反応温度よりも低く設定することが好ましい。例えば、当該反応温度を15℃以下とすることができ、10℃以下が好ましく、5℃以下がより好ましく、2℃以下がより更に好ましい。当該温度の下限は特に制限されないが、例えば、当該温度としては-80℃以上が好ましく、-20℃以上または-15℃以上がより好ましい。

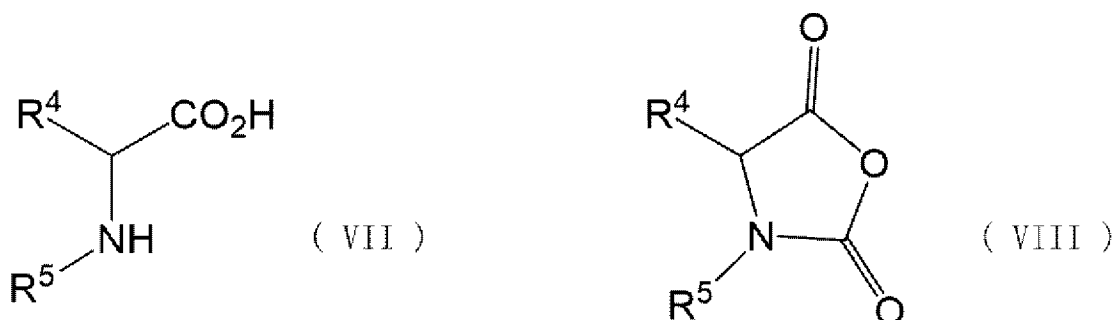
[0106] 目的化合物がカルバモイルハライド化合物であり、且つ塩基を用いる場合には、塩基としては、前記イソシアネート化合物の製造条件で例示した複素環式芳香族アミンおよび非求核性強塩基から選択される1種以上の塩基を用いることが好ましい。なお、目的化合物がウレア化合物である場合には、メタンや生成したハロゲン化カルボニルに対する第二級アミン化合物のモル比

を1超とすることが好ましい。当該モル比としては、1.5以上が好ましく、2以上がより好ましい。

[0107] 7. 後反応工程 — NCAの製造

カーボネート化合物の上記製造方法において、アルコール化合物の代わりにアミノ酸化合物(VII)を用いることにより、アミノ酸-N-カルボン酸無水物(VIII)(NCA)を製造することも可能である。

[0108] [化6]



[0109] [式中、

$\text{R}^4$ は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖基を示し、

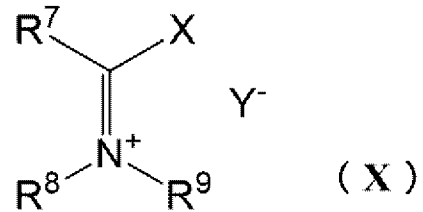
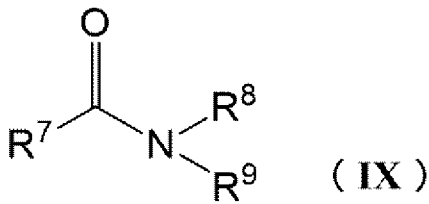
$\text{R}^5$ は、H、又は $\text{P}^1 - [-\text{NH}-\text{CHR}^6-\text{C}(=\text{O})-]_l -$ (式中、 $\text{R}^6$ は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖を示し、 $\text{P}^1$ はアミノ基の保護基を示し、 $l$ は1以上の整数を示し、 $l$ が2以上の整数の場合、複数の $\text{R}^6$ は互いに同一であっても異なってもよい)を示す。]

[0110] 8. 後反応工程 — ビルスマイヤー試薬の製造

ハロゲン化カルボニルとアミド化合物(IX)を反応させることにより、ビルスマイヤー試薬(X)を製造することができる。ビルスマイヤー試薬の製造は、アルコール化合物の代わりにアミド化合物(IX)を用い、且つ塩基を用いない以外、上記のカーボネート化合物の製造方法と同様に実施すればよい。

[0111]

[化7]



[0112] [式中、

R<sup>7</sup>は、水素原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、又は置換基を有していてもよいC<sub>6-12</sub>芳香族炭化水素基を示し、

R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は、独立して、C<sub>1-6</sub>アルキル基、又は置換基を有していてもよいC<sub>6-12</sub>芳香族炭化水素基を示し、また、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は一緒になって4員以上7員以下の環構造を形成してもよく、

Xは、クロロ、ブromoおよびヨードからなる群より選択されるハロゲン基を示し、

Y<sup>-</sup>はカウンターアニオンを示す。]

[0113] C<sub>6-12</sub>芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基は、本発明に係る反応を阻害しないものであれば特に制限されないが、例えば、C<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、ハロゲン基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選択される1以上の置換基を挙げることができる。置換基の数は置換可能である限り特に制限されないが、例えば1以上5以下とすることができ、3以下が好ましく、2以下がより好ましく、1がより更に好ましい。置換基数が2以上である場合、置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

[0114] R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>が窒素原子と共に一緒になって形成される4員以上7員以下の環構造としては、例えば、ピロリジル基、ピペリジル基、モルホリノ基を挙げることができる。

[0115] 具体的なアミド化合物(IX)としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)、N-メチル-N-フェニルホルムアミド、N-メチルピロリドン(NMP)、1,3-ジメチルイミダゾリジノン(DMI)、テトラメチル尿素、テトラエチル

尿素、テトラブチル尿素などを挙げることができ、汎用性やコストなどの観点からDMFが好ましい。

[0116] 式(X)におけるY-としては、ハロメタン由来の塩化物イオン、臭化物イオン、及びヨウ化物イオンが挙げられるが、特に制限されない。

[0117] アミド化合物の使用量は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、例えば、ハロメタン1 mLに対して、0.1 mol以上、100 mol以下とすることができる。

[0118] ハロゲン化カルボニルとアミド化合物とを反応させる場合には、溶媒を用いてもよい。溶媒は、例えば、アミド化合物を含む組成物へ添加すればよい。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；酢酸エチルなどのエステル系溶媒；n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンゾニトリルなどの芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒を挙げることができる。

[0119] ハロゲン化カルボニルとアミド化合物とを反応させるための温度は特に限定はされず、適宜調整すればよいが、例えば、0℃以上、120℃以下とすることができる。当該温度としては、10℃以上がより好ましく、20℃以上がより更に好ましく、また、100℃以下がより好ましく、80℃以下または50℃以下がより更に好ましい。

[0120] ハロゲン化カルボニルとアミド化合物とを反応させるための時間は特に限定はされず、適宜調整すればよいが、例えば、0.5時間以上、50時間以下が好ましい。当該反応時間としては、1時間以上がより好ましく、5時間以上がより更に好ましく、また、30時間以下がより好ましく、20時間以下がより更に好ましい。また、ハロゲン化カルボニルの生成が完了した後も、例えばアミド化合物の消費が確認されるまで反応液の攪拌を継続してもよい。

[0121] ビルスマイヤー試薬を用いるビルスマイヤー・ハック反応 (V i l s m e

ier-Haack reaction) により、活性基を有する芳香族化合物をアルデヒド化またはケトン化できる。また、ビルスマイヤー試薬は、カルボン酸化合物のカルボキシ基をハロホルミル基に変換することが知られている。更に、ビルスマイヤー試薬に水酸基含有化合物を反応させることにより、ギ酸エステルが得られる。

[0122] 活性基を有する芳香族化合物（以下、「活性芳香族化合物」という）は、置換基などにより活性化された芳香族化合物である。例えば、アルキル基で置換されたアルキルアミノ基を含むアミノ基や水酸基などは、芳香族化合物を強く活性化する。また、アルキルカルボニルアミノ基（ $-N(C=O)R$ ）、アルキルカルボニルオキシ基（ $-O(C=O)R$ ）、エーテル基（ $-OR$ ）、アルキル基（ $-R$ ）（ $R$ はアルキル基を示し、 $C_{1-6}$ アルキル基が好ましい）、及び芳香族基も、芳香族化合物を活性化する。以下、これら置換基を活性化基という。また、アントラセンなどのように、芳香族環が縮合して共役系が拡張しているような化合物も活性化されており、ビルスマイヤー試薬によるアルデヒド化やケトン化を受ける。活性化されている部位の $\pi$ 電子が求電子的にビルスマイヤー試薬と反応し、アルデヒド化やケトン化されると考えられる。

[0123] 活性芳香族化合物は、活性化されておりビルスマイヤー試薬によりアルデヒド化またはケトン化される化合物であれば特に制限されないが、例えば、上記活性化基により置換されたベンゼンやナフタレンなどの $C_{6-12}$ 芳香族炭化水素；フェナンスレンやアントラセンなど、上記活性化基により置換されていてもよい縮合芳香族炭化水素；ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール等、上記活性化基により置換されていてもよい5員環ヘテロアリアル基；ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン等、上記活性化基により置換されていてもよい6員環ヘテロアリアル；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、クロメン等、上記活性化基により置換されていてもよい縮合ヘテロア

リールを挙げることができる。なお、無置換のフランやチオフェンなどは、従来のビルスマイヤー・ハック反応でのアルデヒド化やケトン化の報告例は無いが、本発明方法によればヘテロ元素に隣接する炭素におけるアルデヒド化やケトン化が可能である。

[0124] 上記反応の基質化合物である活性基含有芳香族化合物、カルボン酸化合物、及び水酸基含有化合物は、アミド化合物を含む組成物にハロゲン化カルボニル含有ガスを吹き込んだ後の反応液へ添加してもよいし、アミド化合物を含む組成物へハロゲン化カルボニル含有ガスを吹き込む前または吹き込んでいる途中に反応液へ添加してもよい。

[0125] 活性基含有芳香族化合物、カルボン酸化合物、及び水酸基含有化合物の使用量は適宜調整すればよいが、例えば、アミド化合物に対して0.1倍モル以上1.0倍モル以下とすることができる。

[0126] また、ビルスマイヤー試薬は、カルボン酸化合物からカルボン酸ハロゲン化物を得るにも有用である。カルボン酸化合物をハロゲン化したビルスマイヤー試薬は、アミド化合物に戻る。得られたカルボン酸ハロゲン化物にアルコール化合物を反応させればエステル化合物が得られ、カルボン酸を反応させればカルボン酸無水物が得られる。なお、アミド化合物の代わりにカルボン酸化合物と塩基を用いれば、塩基によりアニオン化されたカルボン酸化合物がハロゲン化カルボニルによりカルボン酸ハロゲン化物に直接変換されると考えられる。かかるカルボン酸ハロゲン化物も、エステル化合物やカルボン酸無水物の製造に用いることができる。

[0127] 9. 後処理工程

多くのハロゲン化カルボニルは有害なものであるため、生成したハロゲン化カルボニルを系外へ漏出させないことが好ましい。例えば図1～4に示すように、生成したハロゲン化カルボニルを反応させる反応容器から排出される気相をアルコールトラップへ導入し、アルコールトラップから排出される気相を更にアルカリトラップへ導入することが好ましい。アルコールトラップは、使用するアルコールが凝固しない範囲で、例えば-80℃以上、50

℃以下程度に冷却してもよい。また、アルカリトラップには、例えば水酸化ナトリウム水溶液や飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を用いることができる。

[0128] ハロゲン化カルボニルから得られる化合物が、イソシアネート化合物など比較的不安定である場合には、ハロゲン化カルボニルを反応させた反応液へ更なる反応基質化合物を添加してもよい。或いは、ハロゲン化カルボニルから得られる化合物が、カーボネート化合物など比較的安定である場合には、目的化合物を反応液から精製してもよい。例えば、反応液にクロロホルム等の水不溶性有機溶媒と水を加えて分液し、有機相を無水硫酸ナトリウムや無水硫酸マグネシウム等で乾燥した後に減圧濃縮し、更にクロマトグラフィー等で精製すればよい。

[0129] 本願は、2022年12月21日出願された日本国特許出願第2022-203823号に基づく優先権の利益を主張するものである。2022年12月21日出願された日本国特許出願第2022-203823号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

## 実施例

[0130] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0131] 実施例1： 塩化カルボニルの製造

[化8]

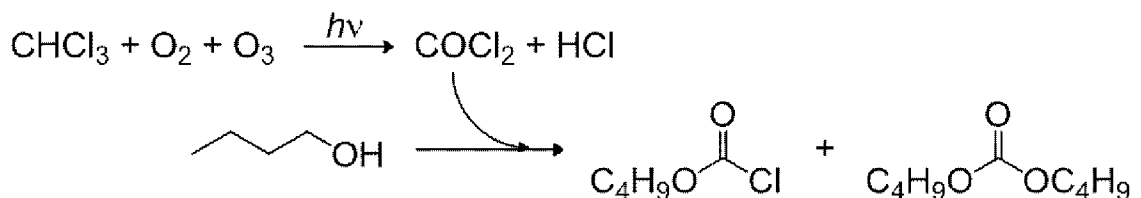


図1に模式的に示すフロー光反応システムを用いて、安定化剤として10ppmのアミレンを含むクロロホルムのオゾン光酸化を行った。

クロロホルムをシリンジポンプから送液し、オゾンガス発生装置（「PZ

H-05N」コフロック社製)で発生させたオゾン・酸素の混合ガスと合流させて、PTFEチューブ内で任意の割合で混合し、120℃に加熱したコイルヒーターを通して、クロロホルム・オゾン・酸素の混合ガスを調製し、フロー光反応リアクタに送り込んだ。フロー光反応リアクタ(容積:700mL,長さ:180mm)は、円筒状のホウケイ酸ガラス容器(Φ80mm)に石英ガラス製の内管(Φ30mm)を組み込み、内管に20W低圧水銀ランプ(「SUL-20P」セン特殊光源社製,発光部位長さ:130mm)を装入し、底部を100℃に加熱したホットプレート(「HTP452AB」ADVANTEC社製)から構成される。なお、ランプ光の波長範囲は185~600nm、ピーク波長は184.9nmと253.7nmであり、ランプから5mmの位置における波長185nmの光の照度は2.00~2.81mW/cm<sup>2</sup>であり、同位置における波長254nmの光の照度は5.60~8.09mW/cm<sup>2</sup>であった。クロロホルムおよびオゾンガスの流速を表1に示す通り調整して、フロー光反応リアクタにおける反応ガスの滞留時間を3.4分間にコントロールして、クロロホルムのオゾン光酸化反応を検討した。当該システムで発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた1-ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。第一反応容器由来のガスは、同様に1-ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を分析し、クロロギ酸エチル、ジブチルカーボネートおよび塩化カルボニルの生成量を求めた。結果を表1に示す。なお、塩化カルボニルの生成量は、生成した塩化カルボニルが全て1-ブタノールと反応したと仮定して算出した。

[0132] [表1]

CHCl <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		反応容器	クロロギ酸 Buエステル	ジブチル カーボネート	未反応 CHCl <sub>3</sub>	COCl <sub>2</sub>	変換効率 vs CHCl <sub>3</sub>	未反応 CHCl <sub>3</sub>
供給速度	供給量	O <sub>3</sub> 割合	供給速度							
[液] 201.2μL/min [気] 77mL/min 2.5mmol/min	299mmol	16%	100mL/min 3.7mmol/min	第一	268mmol	3.6mmol	25mmol	271mmol	91%	9%
				第二	1.7mmol	0	0.6mmol	1.7mmol		

## [0133] 実施例2: 塩化カルボニルの製造

図2に模式的に示すフロー光反応システムを用いて、安定化剤として10

ppmのアミレンを含むクロロホルムのオゾン光酸化を行った。

クロロホルムをシリンジポンプから送液し、オゾンガス発生装置（「PZH-05N」コフロック社製）で発生させたオゾン・酸素の混合ガスと合流させて、PTFEチューブ内で混合し、120℃に加熱したコイルヒーターを通して、クロロホルム・オゾン・酸素の混合ガスを調製し、フロー光反応リアクタに送り込んだ。フロー光反応リアクタは、ホウケイ酸ガラス容器（外寸：250mm×400mm×50mm、板厚：3.3mm、内容積：4157cm<sup>3</sup>）、LEDランプ（Polarstar社製、ピーク波長：365nm、30W、LED（14cm×18cm）×2個）、及び100℃に加熱したホットプレート（「HTP452AB」ADVANTEC社製）から構成される。なお、ランプから5mmの位置における光の照度は54.7～54.4mW/cm<sup>2</sup>であった。クロロホルムおよびオゾンガスの流速を調整して、フロー光反応リアクタにおける反応ガスの滞留時間を35分間にコントロールして、クロロホルムのオゾン光酸化反応を検討した。当該システムで発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた1-ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。第一反応容器由来のガスは、同様に1-ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を分析し、クロロギ酸エチル、ジブチルカーボネートおよび塩化カルボニルの生成量を求めた。

また、比較のために、オゾンを供給しない以外は同様にして実験を行った。

結果を表2に示す。

[0134] [表2]

CHCl <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		COCl <sub>2</sub>	変換効率 vs CHCl <sub>3</sub>	未反応 CHCl <sub>3</sub>
供給速度	安定化剤	O <sub>3</sub> 割合	供給速度			
2.5mmol/min	アミレン 10ppm	無	33.6mL/min	0.075mmol/h	<0.5%	>99%
	アミレン 10ppm	8%		142mmol/h	95%	4%

[0135] 表2に示される結果の通り、アミレン（2-ペンテン）を安定化剤として

含むクロロホルムは、可視光（365 nm）の照射ではほとんど光酸化されなかった。

それに対して、酸素に加えてオゾンガスを用いると、アミレンを安定化剤として含むクロロホルムでさえも光酸化され、95%という高収率で塩化カルボニルを生成した。

なお、アミレン（2-ペンテン）がオゾンとの反応によって分解し、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドを与えていることを、<sup>1</sup>H NMRによって実験的に確認した。

#### [0136] 実施例3： 塩化カルボニルの製造

図3に模式的に示すフロー光反応システムを用いて、クロロホルムのオゾン光酸化を行った。クロロホルムとしては、安定化剤としてアミレンを含むもの、安定化剤を除去したもの、また、アミレンを分解するためにオゾンで前処理したものを用いた。

クロロホルムをシリンジポンプから送液し、オゾンガス発生装置（「PZH-05N」コフロック社製）で発生させたオゾン・酸素の混合ガスと合流させて、PTFEチューブ内で混合し、120℃に加熱したコイルヒーターを通して、クロロホルム・オゾン・酸素の混合ガスを調製し、フロー光反応リアクタに送り込んだ。フロー光反応リアクタは、PFAチューブ（内径：0.2 cm，外径：0.3 cm，長さ：1940 cm，体積：61.0 cm<sup>3</sup>）、LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：365 nm，30W，LED（14 cm×18 cm）×2個）、及び100℃に加熱したホットプレート（「HTP452AB」ADVANTEC社製）から構成される。なお、ランプから5 mmの位置における光の照度は54.7～54.4 mW/cm<sup>2</sup>であった。クロロホルムおよびオゾンガスの流速を調整して、フロー光反応リアクタにおける反応ガスの滞留時間を1.5分間にコントロールして、クロロホルムのオゾン光酸化反応を検討した。当該システムで発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた1-ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。第一反応容器由

来のガスは、同様に1-ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を分析し、クロロギ酸エチル、ジブチルカーボネートおよび塩化カルボニルの生成量を求めた。

また、比較のために、ピーク波長が405nmであるLEDランプを用いるか、又は光照射しない以外は同様にして、実験を行った。なお、ランプから5mmの位置における光の照度は31.6~32.4mW/cm<sup>2</sup>であった。

結果を表3に示す。

[0137] [表3]

CHCl <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		照射波長	COCl <sub>2</sub>	変換効率 vs CHCl <sub>3</sub>	未反応 CHCl <sub>3</sub>
供給速度	安定化剤	O <sub>3</sub>	供給速度				
0.63mmol/min	アミレン	-	16.8mL/min	365nm	N.D.	0%	>99.9%
	-	-		365nm	20.8mmol/h	27%	71%
	アミレン O <sub>3</sub> 前処理	-		365nm	8.2mmol/h	22%	78%
	-	16%		-	0.8mmol/h	1%	98%
	-	8%		365nm	51.4mmol/h	69%	30%
	-	16%		365nm	56.7mmol/h	76%	24%
	-	16%		405nm	26.3mmol/h	36%	63%
	アミレン	16%		365nm	53.3mmol/h	72%	28%

[0138] 表3に示される結果の通り、アミレン（2-ペンテン）を安定化剤として含むクロロホルムは、オゾンを使用せず、酸素と可視光（365nm）の照射のみによっては光酸化されなかった。

安定化剤を含まないクロロホルムまたはオゾンによる前処理により安定化剤を分解したクロロホルムは、可視光の照射のみでも多少は光酸化されたが、その変換効率は十分ではなかった。

また、安定化剤を含むクロロホルムは、光照射無しではほとんど酸化分解されなかった。

それに対して、酸素にオゾンを添加すると収率が大きく向上し、オゾンの割合が増加すると収率は更に増加した。安定化剤を含むクロロホルムからも、オゾンを併用することにより塩化カルボニルを良好に製造することができた。

但し、照射光波長がより長波長である405nmのLEDランプを用いると、収率は多少減少した。また、他の実施例に比べて変換効率が比較的低いのは、リアクタにおけるガスの滞留時間が1.5分間と短いことによると考えられる。

[0139] 実施例4： 塩化カルボニルの製造

図4に模式的に示すフロー光反応システムを用いて、安定化剤として約10ppmのアミレンを含むクロロホルムのオゾン光酸化を行った。

1Lの二口ナスフラスコに液体のクロロホルムを入れて60℃で加熱攪拌し、オゾンガス発生装置（「PZH-05N」コフロック社製）で発生させたオゾン・酸素の混合ガスをPTFEチューブ（内径：0.2cm，外径：0.3cm）で液体クロロホルム中に吹き込んで、フラスコに光照射した。フロー光反応リアクタは、冷却用コンデンサ（0℃）を取り付けた当該ナスフラスコ、磁気攪拌子、LEDランプ（Polarstar社製，365nm，30W，LED（14cm×18cm）×1個）、及びアルミブロックバスから構成される。オゾンガスの流速を調整して、反応器内におけるガスの滞留時間を表4に示す通りにコントロールして、クロロホルムのオゾン光酸化反応を検討した。当該システムで発生した気体生成物を、二口ナス型フラスコに入れた1-ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。混合生成物を分析し、クロロギ酸エチル、ジブチルカーボネートおよび塩化カルボニルの生成量を求めた。結果を表4に示す。なお、表4中の結果は、2時間の反応から算出した平均値である。

[0140] [表4]

CHCl <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		ガス滞留時間	COCl <sub>2</sub>	変換効率 vs CHCl <sub>3</sub>	酸素消費率 vs O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
安定化剤	量	O <sub>3</sub>	供給速度				
10ppmアミレン	80mL	-	67.2mL/min	14min	19mmol/h	2%	6.4%
10ppmアミレン	80mL	16%	67.2mL/min	14min	289mmol/h	29%	89%
10ppmアミレン	160mL	16%	134mL/min	7min	629mmol/h	31%	96%

[0141] 表4に示される結果の通り、反応系にオゾンを経由せず酸素のみ供給する場合、塩化カルボニルを十分に得ることはできなかったが、酸素に加えてオゾンを経由することにより、塩化カルボニルの収量を大幅に改善することが

できた。

[0142] 実施例 5 : ジフェニルカーボネートの製造

[化9]

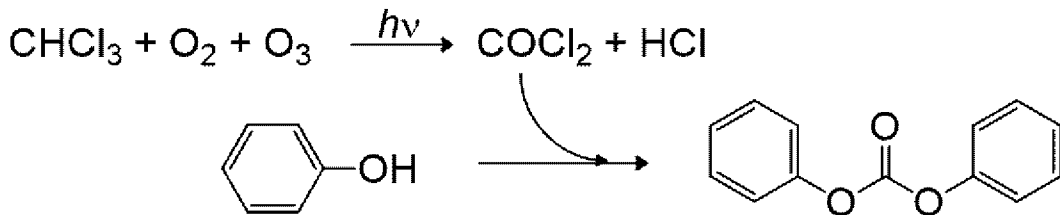


図3に模式的に示す光反応システムに、オゾン：酸素＝16vol%：84vol%の混合ガスを16.8mL/minの流量で供給した。別途、安定化剤としてアミレンを含むクロロホルムを50.3μL/minの流量で注入し、ヒーターで気化し、オゾン・酸素混合ガスと混合することにより、オゾン・酸素・クロロホルムの混合ガスを調製した。オゾン・酸素・クロロホルム混合ガスをフロー光反応装置へ連続的に送り込み、ピーク波長が365nmの光を100℃で照射した。別途、フェノール（9.411g, 100mmol）とピリジン（12.07mL, 150mmol）をジクロロメタン（64mL）に溶解した溶液を二口フラスコに入れ、室温で攪拌しつつ、フロー光反応装置から得られたガスを2時間かけて吹き込んだ。反応溶液に2M塩酸を加えて分液し、有機相を蒸留水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。有機相からエバポレーターで溶媒を減圧留去して、得られた残渣を80℃で3時間、真空乾燥させることによって、白色固体の目的化合物を得た（9.57g, 44.7mmol）。原料フェノールに対する単離収率は89%であった。

オゾンはフェノールを酸化して褐色に着色させるおそれがあるが、本反応においてはそのような着色は確認されず、目視観察によれば、酸素のみを用いた以外は同様にして製造したジフェニルカーボネートよりも、オゾンを用いた製造したジフェニルカーボネートの方が着色は少なかった。そのメカニズムは不明だが、オゾンによる脱色効果による可能性がある。

[0143] 実施例 6 : ポリカーボネートの製造

[化10]

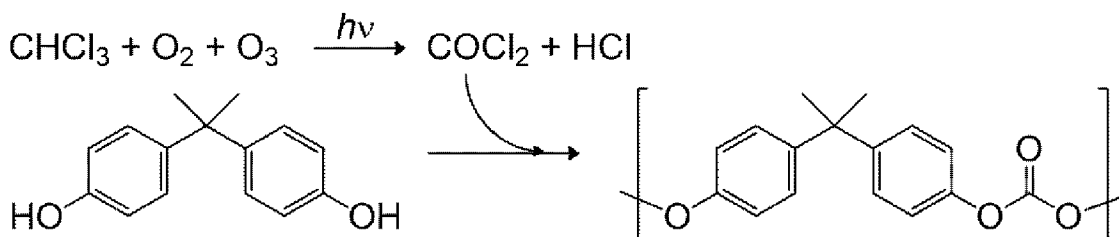


図3に模式的に示す光反応システムに、オゾン：酸素＝16vol%：84vol%の混合ガスを16.8mL/minの流量で供給した。別途、安定化剤としてアミレンを含むクロロホルムを50.3μL/minの流量で注入し、ヒーターで気化し、オゾン・酸素混合ガスと混合することにより、オゾン・酸素・クロロホルムの混合ガスを調製した。オゾン・酸素・クロロホルム混合ガスをフロー光反応装置へ連続的に送り込み、ピーク波長が365nmの光を100℃で照射した。別途、ビスフェノールA（11.41g，50mmol）とピリジン（20.12mL，250mmol）をジクロロメタン（128mL）に溶解した溶液を二口フラスコに入れ、室温で攪拌しつつ、フロー光反応装置から得られたガスを2時間かけて吹き込んだ。その後更に、室温で2時間攪拌した。反応溶液に2M塩酸を加えて分液し、有機相を蒸留水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。有機相からエバポレーターで溶媒を減圧留去し、n-ヘキサンを添加し、生成した沈殿を濾取し、80℃で2時間真空乾燥させることによって白色固体の目的化合物を得た（9.18g，36.1mmol）。原料ビスフェノールAに対する単離収率は72%であった。

[0144] また、得られたポリカーボネートの内、溶解可能な一部分をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析し、標準ポリスチレン換算により分子量を求めた。GPCの使用装置、カラム、及び測定条件を以下に示す。

装置： 「LC-2000」日本分光社製

ポンプ： 「4溶媒低圧グラジエントポンプ PU-2089」日本分光社製

検出器： 「示差屈折検出器 RI-4030」日本分光社製

ガードカラム： 「TSK gel Guardcolumn<sub>HR</sub>-H」 × 1本，東ソー社製

分析カラム： 「TSK gel G5000<sub>HR</sub>」 × 1本 + 「TSK gel G4000<sub>HR</sub>」 × 1本，東ソー社製

溶媒： HPLCグレードTHF

サンプル前処理： ADVANTEC DISMIC-03JP（孔径 0.5 μm）

サンプル注入量： 25 μL

試料濃度： 0.2 w/v% in HPLCグレードTHF溶液

溶媒流速： 1.0 mL/min

測定温度： 40℃

標準ポリスチレン： 「GPC校正用ポリスチレンスタンダード」 ケムコプラス社製

結果を以下に示す。

[0145] [表5]

$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
306,500	133,300	2.30

[0146] オゾンはフェノールを酸化して褐色に着色させるおそれがあるが、本反応においてはそのような着色は確認されず、目視観察によれば、酸素のみを用いた以外は同様にして製造したポリカーボネートよりも、オゾンを用いた製造したポリカーボネートの方が着色は少なかった。よって、本発明方法によれば、より高い透明度のポリカーボネートを製造できる可能性がある。

また、本発明方法により得られたポリカーボネートの大部分は有機溶媒に不溶であり、可溶性部分の分子量でさえも、酸素のみを用いた以外は同様にして製造したポリカーボネートの分子量よりも遙かに大きかった。よって、酸素に加えてオゾンを使用したことにより、クロロホルムの酸化的光分解反応だけでなく、重合反応も加速された可能性も考えられる。

[0147] 実施例7： イソシアネートの製造

[化11]

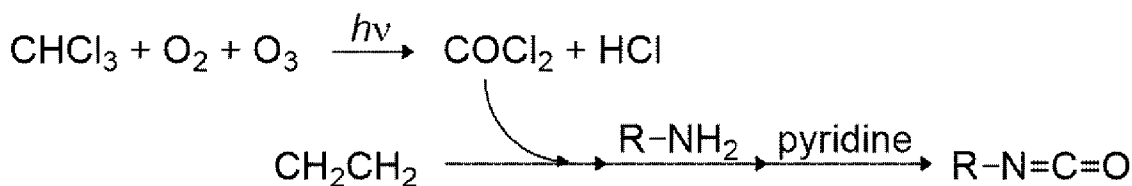


図3に模式的に示す光反応システムに、オゾン：酸素＝16vol%：84vol%の混合ガスを16.8mL/minの流量で供給した。別途、安定化剤としてアミレンを含むクロロホルムを50.3μL/minの流量で注入し、ヒーターで気化し、オゾン・酸素混合ガスと混合することにより、オゾン・酸素・クロロホルムの混合ガスを調製した。オゾン・酸素・クロロホルム混合ガスをフロー光反応装置へ連続的に送り込み、ピーク波長が365nmの光を100℃で照射した。別途、ジクロロメタン（100mL）を二口フラスコに入れ、0℃で攪拌しつつ、フロー光反応装置から得られたガスを1時間または2時間かけて吹き込んだ。

LEDランプの電源を切り、クロロホルムの注入を停止し、通常の室内灯下、表6に示すアミンまたはジアミンのジクロロメタン溶液を上記ジクロロメタン溶液に注入した。次いで、添加したアミンまたはジアミンのアミノ基の5倍モル量のピリジンを追加し、0℃で1時間攪拌した。

反応液に内部標準として1,2-ジクロロエタンを追加し、<sup>1</sup>H NMRで分析したところ、目的化合物であるイソシアネートが96%以上の収率で生成していることが確認された。結果を表6に示す。なお、表6中の変換効率は、使用した原料アミンまたは原料ジアミンに対する変換効率である。

[0148] [表6]

Entry	アミンまたはジアミン		CHCl <sub>3</sub> 全注入量	ガス 注入時間	ピリジン	生成 イソシアネート	変換効率
	化合物名	量					
1	Aniline	20mmol	38.3mmol	1h	100mmol	19.3mmol	97%
2	1H,1H- Heptafluoro butylamine	20mmol	37.4mmol	1h	100mmol	9.6mmol	96%
3	4,4'- Diaminodiphenyl methane	10mmol	36.3mmol	1h	100mmol	9.7mmol	97%
4	1,6-Diamino hexane	20mmol	75.6mmol	2h	200mmol	19.3mmol	96%

[0149] 酸素のみを用いる同様の反応では、ピリジンが着色を引き起こし、反応溶液が茶色になる。しかし、酸素に加えてオゾンを用いると、着色が起こらず、生成物を含む反応溶液は無色透明であった。本発明方法では、オゾンによって、着色を引き起こす何らかの因子が取り除かれていると考えられる。

[0150] 実施例 8 : カルバモイルクロリドの製造

[化12]

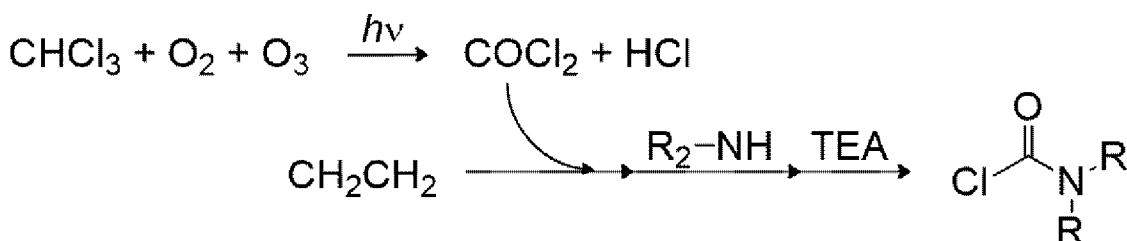


図3に模式的に示す光反応システムに、オゾン：酸素＝16：84（体積比）の混合ガスを16.8 mL/minの流量で供給した。別途、安定化剤としてアミレンを含むクロロホルムを26.82 μL/minの流量で注入し、ヒーターで気化し、オゾン－酸素混合ガスと混合することにより、オゾン－酸素－クロロホルムの混合ガスを調製した。

オゾン－酸素－クロロホルム混合ガスをフロー光反応装置へ連続的に送り込み、ピーク波長が365 nmの光を100℃で照射した。別途、ジクロロメタン（200 mL）を二口フラスコに入れ、0℃で攪拌しつつ、フロー光反応装置から得られたガスを1時間かけて吹き込んだ。

LEDランプの電源を切り、クロロホルムの注入を停止し、通常の室内灯下、表7に示す二級アミンまたはその塩酸塩（15 mmol）を上記ジクロロメタン溶液に注入した。次いで、添加したアミンの4倍モル量のトリエチルアミン（TEA）（60 mmol）を添加し、0℃で1時間攪拌した。

反応液に内部標準として1,2-ジクロロエタンを添加し、<sup>1</sup>H NMRで分析したところ、目的化合物であるカルバモイルクロリドが75～97%の収率で生成していることが確認された。結果を表7に示す。なお、表7中の変換効率は、使用した原料第二級アミンに対する変換効率である。

[0151]

[表7]

二級アミン			CHCl <sub>3</sub>		TEA	収量	変換効率 (対アミン)
R	塩	量	注入時間	全注入量			
Me	HCl	15mmol	1h	20.0mmol	60mmol	14.6mmol	97%
iPr	—	15mmol	1h	20.3mmol	60mmol	14.2mmol	95%
Et	—	15mmol	1h	20.0mmol	60mmol	14.6mmol	97%
Ph	—	15mmol	1h	20.3mmol	60mmol	11.2mmol	75%

[0152] また、比較のために、オゾンを用いずに酸素のみ用いて同様に実験を行った。その結果、TEAが着色を引き起こし、反応溶液が茶色になった。

それに対して、酸素に加えてオゾンを用いると、着色が起こらず、生成物を含む反応溶液は無色透明であった。本発明方法では、オゾンによって、着色を引き起こす何らかの因子が取り除かれていると考えられる。

[0153] 実施例9： フェニルアラニン-N-カルボン酸無水物の製造

[化13]

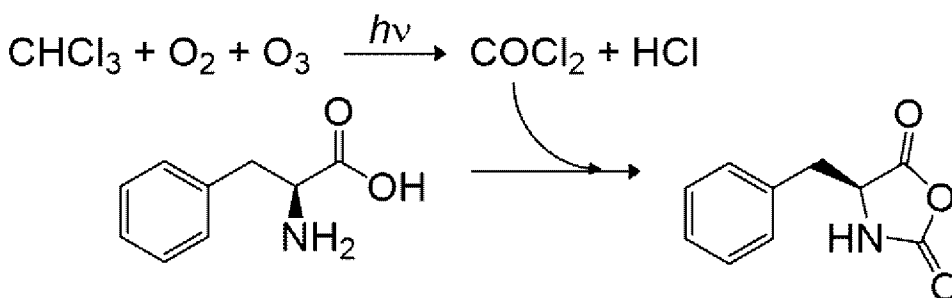


図3に模式的に示す光反応システムに、オゾン：酸素＝16：84（体積比）の混合ガスを16.8 mL/minの流量で供給した。別途、安定化剤としてアミレンを含むクロロホルムを50.3 μL/minの流量で注入し、ヒーターで気化し、オゾン-酸素混合ガスと混合することにより、オゾン-酸素-クロロホルムの混合ガスを調製した。

オゾン-酸素-クロロホルム混合ガスをフロー光反応装置へ連続的に送り込み、ピーク波長が365 nmの光を100℃で照射した。別途、L-フェニルアラニン（6.6 g，40 mmol）を、クロロホルム（60 mL，740 mmol）とアセトニトリル（60 mL，1.1 mol）の混合溶液に懸濁させた溶液を二口フラスコに入れ、70℃で攪拌しつつ、フロー光反応

装置から得られたガスを2時間かけて吹き込んだ。

次いで、反応液に内部標準としてジクロロメタン（2.56 mL, 40 mmol）を添加し、<sup>1</sup>H NMRで分析した結果、目的化合物であるフェニルアラニン-N-カルボン酸無水物の生成を確認することができた（収率：>99%）。

[0154] 実施例10： ビルスマイヤー試薬の製造

[化14]

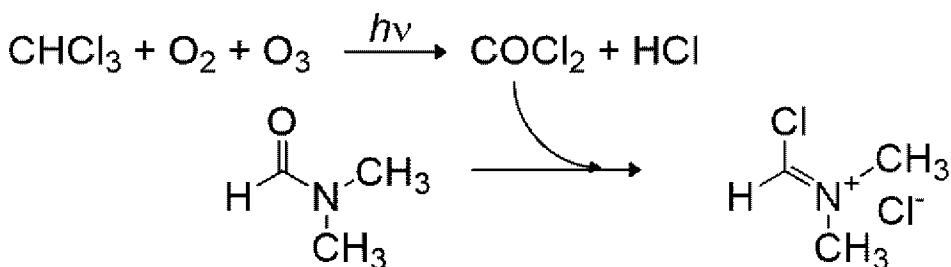


図3に模式的に示す光反応システムに、オゾン：酸素=16：84（体積比）の混合ガスを16.8 mL/minの流量で供給した。別途、安定化剤としてアミレンを含むクロロホルムを50.3 μL/minの流量で注入し、ヒーターで気化し、オゾン-酸素混合ガスと混合することにより、オゾン-酸素-クロロホルムの混合ガスを調製した。

オゾン-酸素-クロロホルム混合ガスをフロー光反応装置へ連続的に送り込み、ピーク波長が365 nmの光を100℃で照射した。別途、DMF（1.55 mL, 20 mmol）をクロロホルム（20 mL）に溶解させた溶液を二口フラスコに入れ、室温で攪拌しつつ、フロー光反応装置から得られたガスを1時間かけて吹き込んだ。続いて、ガスの供給と光照射を停止し、50℃で1.5時間反応液を攪拌した。その後、攪拌を停止したところ、反応液は二層に分離していた。

[0155] 各層を<sup>1</sup>H NMRで分析したところ、下層にはビルスマイヤー試薬のピークはほとんど見られなかった。一方、上層にはビルスマイヤー試薬である（クロロメチレン）ジメチルイミニウムクロリドのピークが認められた。また、上層における残留DMFとビルスマイヤー試薬との比（DMF：ビルスマイヤー試薬）は、ピーク強度より約1：6であり、最大で17 mmolのビ

ルスマイヤー試薬が生成しているの見積もられた。

## 請求の範囲

- [請求項1] ハロゲン化カルボニルを製造するための方法であって、  
酸素およびオゾンの存在下、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群から選択される1種以上のハロゲノ基を有するハロメタンに光を照射する工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項2] 前記ハロメタン、前記酸素および前記オゾンを含む混合ガスに光を照射する請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記酸素と前記オゾンとの合計に対する前記オゾンの割合が1 vol %以上、20 vol %以下である請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記オゾンに対する前記ハロメタンの体積比が0.1倍以上、50倍以下である請求項2に記載の方法。
- [請求項5] 前記混合ガスが塩素を含まない請求項2に記載の方法。
- [請求項6] 前記ハロメタンに前記光を照射する時間が60秒以上、5000秒以下である請求項1に記載の方法。
- [請求項7] 前記ハロメタンに前記光を照射する際の温度が50℃以上、200℃以下である請求項1に記載の方法。
- [請求項8] カーボネート化合物を製造するための方法であって、  
請求項1～7のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、  
アルコール化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項9] ハロゲン化ギ酸エステル化合物を製造するための方法であって、  
請求項1～7のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、  
アルコール化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項10] イソシアネート化合物を製造するための方法であって、  
請求項1～7のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニル

を製造する工程、及び、

第一級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[請求項11]

カルバモイルハライド化合物を製造するための方法であって、

請求項1～7のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

第二級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[請求項12]

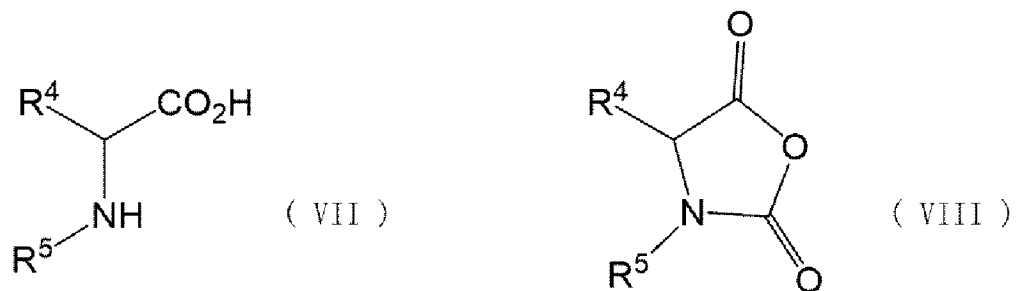
アミノ酸-N-カルボン酸無水物を製造するための方法であって、

前記アミノ酸-N-カルボン酸無水物は下記式(VIII)で表されるものであり、

請求項1～7のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

下記式(VII)で表されるアミノ酸化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[化1]



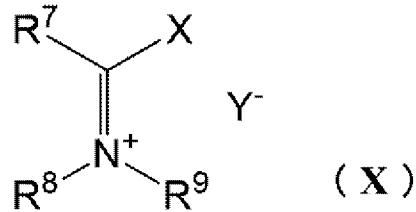
[式中、R<sup>4</sup>は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖基を示し、

、

R<sup>5</sup>は、H、又はP<sup>1</sup>-[-NH-CHR<sup>6</sup>-C(=O)-]<sub>l</sub>- (式中、R<sup>6</sup>は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖を示し、P<sup>1</sup>はアミノ基の保護基を示し、lは1以上の整数を示し、lが2以上の整数の場合、複数のR<sup>6</sup>は互いに同一であっても異なってもよい)を示す。]

[請求項13] ビルスマイヤー試薬を製造するための方法であって、  
前記ビルスマイヤー試薬が下記式 (X) で表される塩であり、

[化2]



[式中、

R<sup>7</sup>は、水素原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、又は置換基を有していてもよいC<sub>6-12</sub>芳香族炭化水素基を示し、

R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は、独立して、C<sub>1-6</sub>アルキル基、又は置換基を有していてもよいC<sub>6-12</sub>芳香族炭化水素基を示し、また、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は一緒になって4員以上7員以下の環構造を形成してもよく、

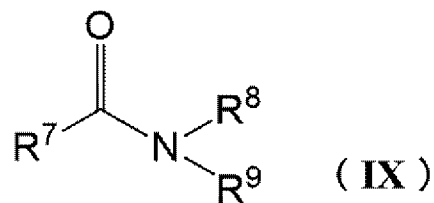
Xは、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択されるハロゲン基を示し、

Yはカウンターアニオンを示す。]

請求項1～7のいずれかに記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

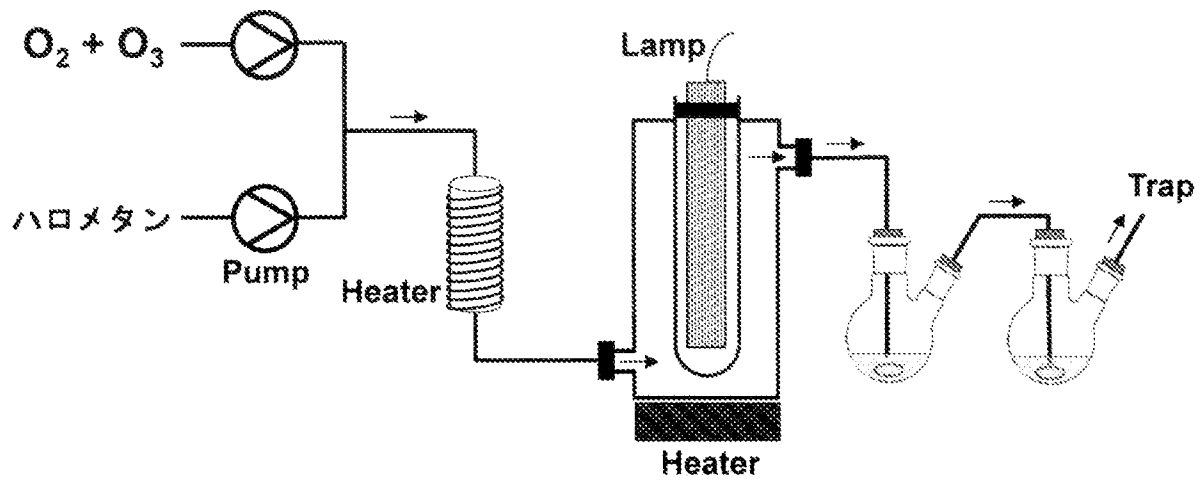
前記ハロゲン化カルボニルと下記式 (IX) で表されるアミド化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[化3]

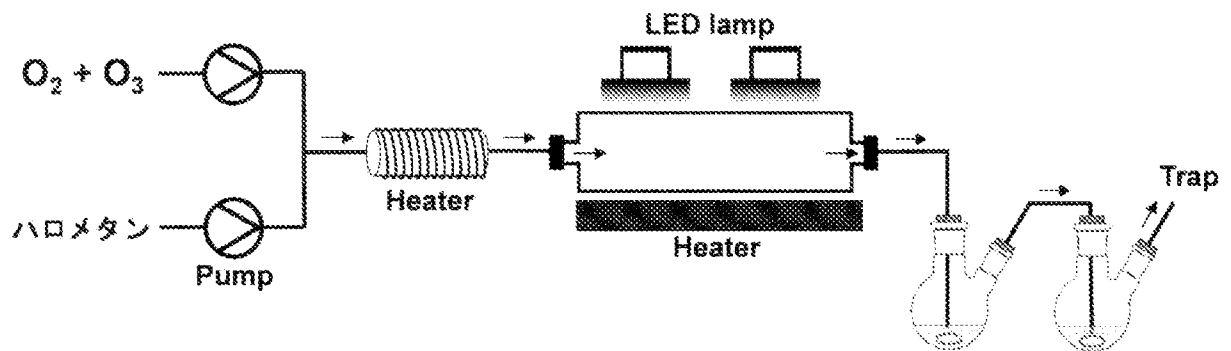


[式中、R<sup>7</sup>～R<sup>9</sup>は上記と同義を示す。]

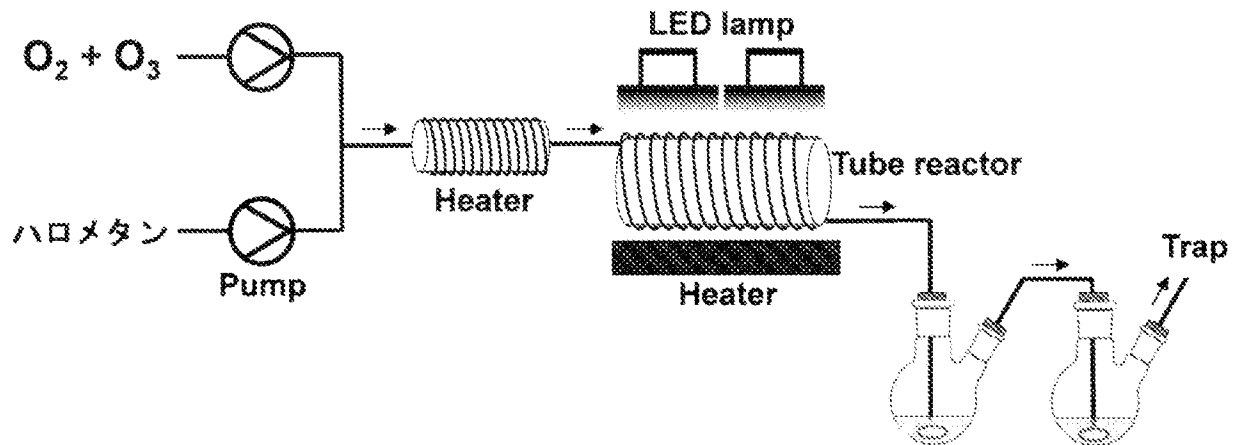
[図1]



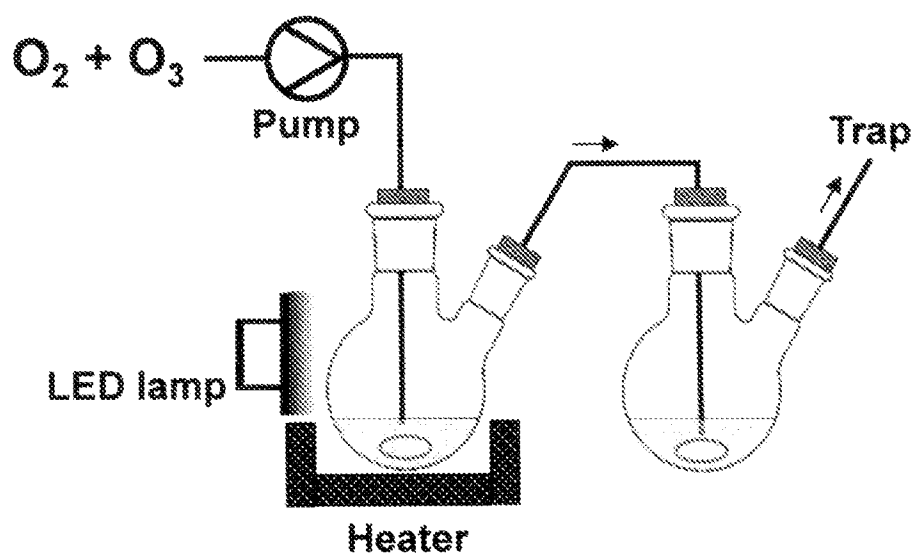
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040345

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C01B 32/80</i> (2017.01)i; <i>C07C 68/02</i> (2006.01)i; <i>C07C 69/96</i> (2006.01)i; <i>C07C 263/10</i> (2006.01)i; <i>C07C 265/04</i> (2006.01)i FI: C01B32/80; C07C68/02 A; C07C69/96 Z; C07C263/10; C07C265/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B32/80; C07C68/02; C07C69/96; C07C263/10; C07C265/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/172744 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY, MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 18 August 2022 (2022-08-18) entire text	1-13
A	JP 2007-527841 A (SOLVAY FLUOR GMBH) 04 October 2007 (2007-10-04) entire text	1-13
A	JP 63-319205 A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 27 December 1988 (1988-12-27) entire text	1-13
A	JP 2013-181028 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) 12 September 2013 (2013-09-12) paragraphs [0027], [0029]	8
A	WO 2020/100970 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) 22 May 2020 (2020-05-22) claim 1, paragraph [0011]	9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent 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 <b>17 January 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>30 January 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040345

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/100971 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) 22 May 2020 (2020-05-22) claim 1, paragraph [0012]	10
A	JP 2009-513592 A (GLAXO GROUP LIMITED) 02 April 2009 (2009-04-02) paragraph [0003]	11
A	JP 2020-83882 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) 04 June 2020 (2020-06-04) claim 1, paragraph [0021]	12
A	WO 2020/050368 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) 12 March 2020 (2020-03-12) paragraph [0002]	13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/040345**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/172744	A1	18 August 2022	AU 2022219555 A entire text	
				TW 202245910 A	
JP	2007-527841	A	04 October 2007	US 2007/0197826 A1 entire text	
				WO 2005/085129 A2	
				EP 1574478 A1	
				CA 2557973 A1	
				CN 1930081 A	
				KR 10-2007-0018884 A	
				TW 200540108 A	
JP	63-319205	A	27 December 1988	(Family: none)	
JP	2013-181028	A	12 September 2013	(Family: none)	
WO	2020/100970	A1	22 May 2020	(Family: none)	
WO	2020/100971	A1	22 May 2020	US 2022/0002234 A1 claim 1, paragraphs [0031], [0032]	
				EP 3882235 A1	
				CN 113015719 A	
JP	2009-513592	A	02 April 2009	US 2008/0262234 A1 paragraph [0003]	
				GB 522061 D	
				WO 2007/048642 A1	
JP	2020-83882	A	04 June 2020	(Family: none)	
WO	2020/050368	A1	12 March 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/80(2017.01)i; C07C 68/02(2006.01)i; C07C 69/96(2006.01)i; C07C 263/10(2006.01)i; C07C 265/04(2006.01)i FI: C01B32/80; C07C68/02 A; C07C69/96 Z; C07C263/10; C07C265/04		
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）） C01B32/80; C07C68/02; C07C69/96; C07C263/10; C07C265/04 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)		
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 請求項の番号
A	WO 2022/172744 A1 (国立大学法人神戸大学、三菱瓦斯化学株式会社) 18.08.2022 (2022-08-18) 全文	1-13
A	JP 2007-527841 A (ソルヴェイ フルオール ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 04.10.2007 (2007-10-04) 全文	1-13
A	JP 63-319205 A (旭化成工業株式会社) 27.12.1988 (1988-12-27) 全文	1-13
A	JP 2013-181028 A (国立大学法人神戸大学) 12.09.2013 (2013-09-12) 段落0027, 0029	8
A	WO 2020/100970 A1 (国立大学法人神戸大学) 22.05.2020 (2020-05-22) 請求項1, 段落0011	9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、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抵触するものではなく、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	17.01.2024	国際調査報告の発送日 30.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  青木 千歌子 4G 9351  電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

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 請求項の番号
A	WO 2020/100971 A1 (国立大学法人神戸大学) 22.05.2020 (2020 - 05 - 22) 請求項 1, 段落 0 0 1 2	1 0
A	JP 2009-513592 A (グラクソ グループ リミテッド) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02) 段落 0 0 0 3	1 1
A	JP 2020-83882 A (国立大学法人神戸大学) 04.06.2020 (2020 - 06 - 04) 請求項 1, 段落 0 0 2 1	1 2
A	WO 2020/050368 A1 (国立大学法人神戸大学) 12.03.2020 (2020 - 03 - 12) [0002]	1 3

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/040345

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/172744 A1	18.08.2022	AU 2022219555 A 全文 TW 202245910 A	
JP 2007-527841 A	04.10.2007	US 2007/0197826 A1 全文 WO 2005/085129 A2 EP 1574478 A1 CA 2557973 A1 CN 1930081 A KR 10-2007-0018884 A TW 200540108 A	
JP 63-319205 A	27.12.1988	(ファミリーなし)	
JP 2013-181028 A	12.09.2013	(ファミリーなし)	
WO 2020/100970 A1	22.05.2020	(ファミリーなし)	
WO 2020/100971 A1	22.05.2020	US 2022/0002234 A1 請求項 1, [0031],[0032] EP 3882235 A1 CN 113015719 A	
JP 2009-513592 A	02.04.2009	US 2008/0262234 A1 [0003] GB 522061 D WO 2007/048642 A1	
JP 2020-83882 A	04.06.2020	(ファミリーなし)	
WO 2020/050368 A1	12.03.2020	(ファミリーなし)	