



(21)申請案號：113113743

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C07F9/54 (2006.01)

C07B61/00 (2006.01)

C07D317/36 (2006.01)

B01J31/26 (2006.01)

(30)優先權：2023/04/14

日本

2023-066124

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：市位駿 ICHII, SHUN (JP)；殿村洋一 TONOMURA, YOICHI (JP)；清森步
KIYOMORI, AYUMU (JP)

(74)代理人：林志剛

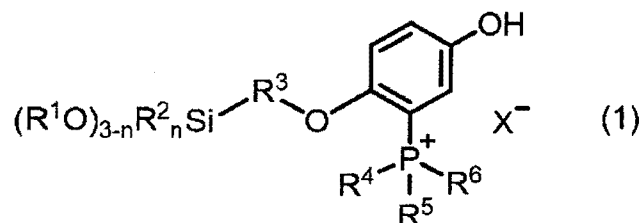
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：3 共 47 頁

(54)名稱

具有苯酚部位之固定化四級磷鹽及其製造方法，以及使用其之環狀碳酸酯的製造方法

(57)摘要

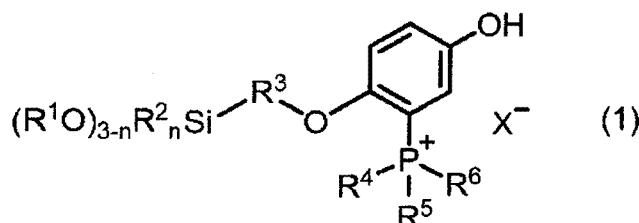
至少由下述一般式(1)所示之具有苯酚部位之四級磷矽烷及無機擔體所構成，且前述具有苯酚部位之四級磷矽烷之矽原子透過與存在於前述無機擔體之表面之氧原子之共價鍵固定化於前述無機擔體之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，在如常壓及/或室溫之溫和的條件下，能以良好的收率製造環狀碳酸酯化合物，且在反應後能輕易地回收再利用。



(R¹ 及 R² 表示碳數 1~10 之 1 價烴基，R³ 表示碳數 1~10 之 2 價烴基，R⁴~R⁶ 表示碳數 1~10 之 1 價烴基，n 表示 0~2 之整數，X 表示鹵素原子)。

特徵化學式：

式 (1)



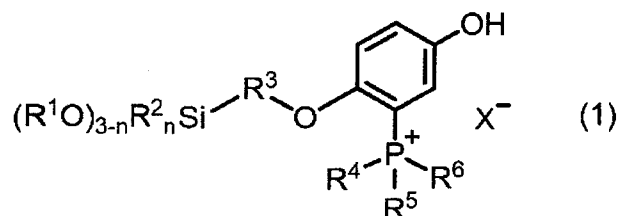
【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有苯酚部位之固定化四級磷鹽及其製造方法，以及使用其之環狀碳酸酯的製造方法

【中文】

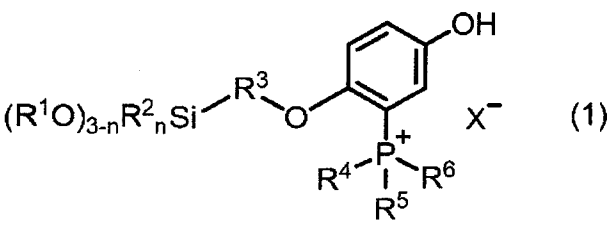
至少由下述一般式(1)所示之具有苯酚部位之四級磷矽烷及無機擔體所構成，且前述具有苯酚部位之四級磷矽烷之矽原子透過與存在於前述無機擔體之表面之氧原子之共價鍵固定化於前述無機擔體之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，在如常壓及/或室溫之溫和的條件下，能以良好的收率製造環狀碳酸酯化合物，且在反應後能輕易地回收再利用。



(R^1 及 R^2 表示碳數1~10之1價烴基， R^3 表示碳數1~10之2價烴基， R^4 ~ R^6 表示碳數1~10之1價烴基， n 表示0~2之整數， X 表示鹵素原子)。

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 式(1)



【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有苯酚部位之固定化四級磷鹽及其製造方法，以及使用其之環狀碳酸酯的製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於具有苯酚部位之固定化四級磷鹽及其製造方法，以及使用其之環狀碳酸酯的製造方法。

【先前技術】

【0002】以碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯為代表之環狀碳酸酯化合物，由其高介電常數、衍生化之容易度及低毒性等之優異的性質來看，作為例如鋰二次電池用電解液溶劑、如聚碳酸酯或聚羥基胺基甲酸酯之塑膠的原料及樹脂塑化劑為有用。

【0003】作為製造環狀碳酸酯化合物的方法之一，可舉例在觸媒存在下，使環氧化物與二氧化碳進行環化加成之反應。本方法，由於可將二氧化碳固定化並轉換成有用之化合物，故由社會需求強之碳中和的觀點來看為重要之二氧化碳之活用法。

上述環氧化物與二氧化碳之環化加成反應中，以往使用四級銨鹽或鹼金屬鹽等之均相觸媒作為觸媒。

【0004】另一方面，由具有可藉由過濾等與生成物輕易地分離之點、可回收再利用之點、可適用連續合成之點

等均相觸媒所沒有的優點來看，固定化觸媒為有用。具體而言，藉由使用固定化觸媒，使觸媒去除步驟之簡略化、生產性或原子效率之提升，及使用於反應或洗淨之溶劑或觸媒殘渣等之廢棄物之減少成為可能。由如此之優點來看，近年來在環氧化物與二氧化碳之環化加成反應中，亦積極地研究固定化觸媒之運用。

【0005】 作為固定化觸媒之先驅例子，已知固定於二氧化矽凝膠之溴化磷鹽觸媒。例如，專利文獻1中，將固定於二氧化矽凝膠之溴化烷基三芳基磷鹽作為觸媒，在10氣壓、90℃之條件下，由環氧化物與二氧化碳製造環狀碳酸酯化合物。專利文獻1之觸媒，在反應結束後可藉由過濾輕易地回收，並且可在沒有顯著的觸媒活性降低之情況下進行再利用。又，專利文獻2中，將固定於二氧化矽凝膠之溴化四烷基磷鹽作為觸媒，於填充有觸媒之反應器中，在70氣壓、100℃之條件下供給環氧化物與二氧化碳，連續地製造碳酸丙烯酯或碳酸乙烯酯。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2008-296066號公報

[專利文獻2]國際公開第2015/008854號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】雖藉由使用固定於二氧化矽凝膠之溴化磷鹽觸媒，謀求上述固定化觸媒之優點所致之效率化，但此等之方法在需要嚴酷的反應條件之點上成為課題。例如，專利文獻1及2之固定化觸媒之情形，由於其觸媒活性低故為了以高收率製造環狀碳酸酯化合物，必須要在如上述10氣壓、90℃或70氣壓、100℃之高壓且高溫下的反應。因此，需要高壓且高溫之反應條件的方法，不僅需要使用過剩大量之二氧化碳，而且由於因加熱而產生大量能量成本，故在可持續生產之觀點上成為課題。另外，專利文獻2中，觸媒在反應中容易失活，故為了抑制其必須另外添加2-溴乙醇等之溴化烷，由原子效率之觀點來看並不佳。

【0008】因此，當由環氧化物與二氧化碳製造環狀碳酸酯化合物時，強烈需求在如常壓及/或室溫之溫和的反應條件下，能不添加添加劑而圓滑地促進反應之高活性之固定化觸媒的開發。

【0009】本發明係鑑於上述事情而成者，其目的在於提供在如常壓及/或室溫之溫和的條件下，能以良好的收率製造環狀碳酸酯化合物，且在反應後能輕易地回收再利用之被固定於無機擔體之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽及其製造方法以及使用此固定化四級磷鹽之環狀碳酸酯化合物的製造方法。

[解決課題之手段]

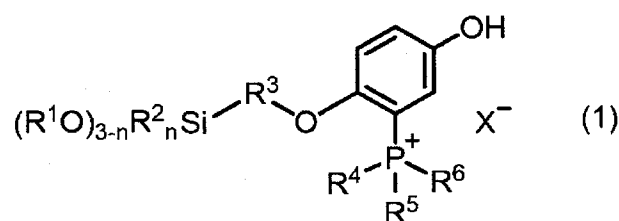
【0010】本發明者們為了解決上述課題進行深入研究

的結果，發現藉由在環氧化物與二氧化碳之環化加成反應中，使用於四級磷鹽導入具有酚結構之連接子部分而成之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽作為觸媒，而在如常壓(0.09~0.11MPa)及/或室溫(1~30℃)之溫和的反應條件下，能以高收率、高純度製造對應之環狀碳酸酯化合物，且該固定化鋅錯合物觸媒於反應結束後能輕易地回收再利用，完成本發明。

【0011】即，本發明提供

1. 一種具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，其由至少由下述一般式(1)所示之具有苯酚部位之四級磷矽烷及無機擔體所構成，且前述具有苯酚部位之四級磷矽烷之矽原子透過與存在於前述無機擔體之表面之氧原子之共價鍵固定化於前述無機擔體，

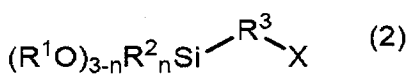
[化1]



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立表示取代或無取代的碳數1~10之1價烴基， R^3 表示可包含雜原子之無取代的碳數1~10之2價烴基， R^4 ~ R^6 各自獨立表示取代或無取代的碳數1~10之1價烴基， n 表示0~2之整數， X 表示鹵素原子)。

2. 如1之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽的製造方法，其係使下述一般式(2)

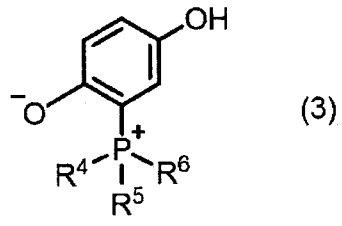
[化2]



(式中， $R^1 \sim R^3$ 、 X 及 n 表示與前述相同之意思)

所示之鹵烷基烷氧基矽烷化合物，與下述一般式(3)

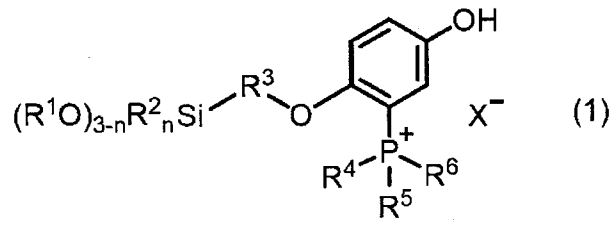
[化3]



(式中， $R^4 \sim R^6$ 表示與前述相同之意思)

所示之磷酸甜菜鹼化合物進行反應，在形成下述一般式(1)

[化4]

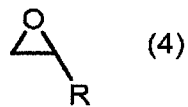


(式中， $R^1 \sim R^6$ 、 X 及 n 表示與前述相同之意思)

所示之具有苯酚部位之四級磷矽烷後，將所得之具有苯酚部位之四級磷矽烷與無機擔體混合，使前述具有苯酚部位之四級磷矽烷之矽原子與存在於前述無機擔體之表面之氧原子之間形成共價鍵，將前述四級磷矽烷固定化於前述無機擔體。

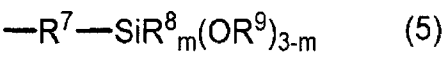
3. 一種環狀碳酸酯化合物的製造方法，其係在使下述一般式(4)

[化5]



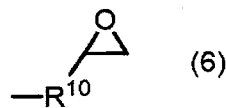
[式中，R表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~18之1價烴基、下述一般式(5)所示之基或一般式(6)所示之基；

[化6]



(式中， R^7 表示可包含雜原子之無取代的碳數1~10之2價烴基， R^8 及 R^9 各自獨立表示取代或無取代的碳數1~10之1價烴基， m 表示0~3之整數)；

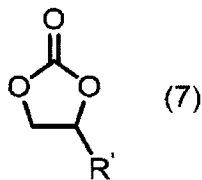
[化7]



(式中， R^{10} 表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~20之2價烴基)]

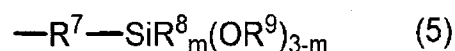
所示之環氧化物與二氧化碳在觸媒的存在下進行環化加成反應之下述一般式(7)

[化8]



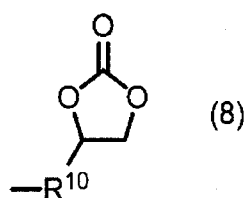
[式中， R' 表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~18之1價烴基、下述一般式(5)所示之基或一般式(8)所示之基；

[化9]



(式中， $R^7 \sim R^9$ 及 m 表示與前述相同之意思)；

[化10]



(式中， R^{10} 表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~20之2價烴基)]

所示之環狀碳酸酯化合物的製造方法中，

使用如1之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽作為前述觸媒。

[發明效果]

【0012】若依據本發明，可獲得具有苯酚部位之固定化四級磷鹽。又，若使用此具有苯酚部位之固定化四級磷鹽作為觸媒，則能在如常壓及/或室溫之溫和的條件下，以高收率、高純度製造環狀碳酸酯化合物。進而，作為觸媒使用之固定化於無機擔體之具有苯酚部位之四級磷鹽，於反應結束後可輕易地回收並再利用。

【圖式簡單說明】

【0013】

[圖1]為實施例1所得之具有苯酚部位之四級磷鹽的IR

光譜。

[圖2]為固定化前之(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷的IR光譜。

[圖3]為實施例2-6所得之4,4'-[(2,2-二甲基-1,3-丙烷二基)雙(氧基亞甲基)]雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)的¹H-NMR譜。

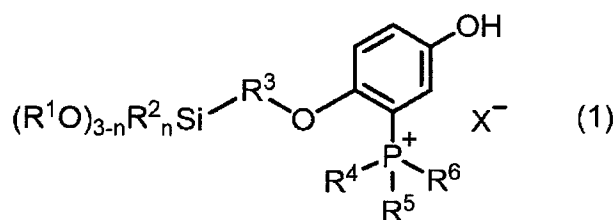
【實施方式】

【0014】以下，具體說明本發明。

本發明之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，為下述一般式(1)所示之具有苯酚部位之四級磷矽烷化合物(以下，稱為「化合物(1)」)及至少由無機擔體構成，且化合物(1)之矽原子與前述無機擔體表面之氧原子透過共價鍵被固定於無機擔體之具有苯酚部位之四級磷鹽。

【0015】

[化11]



【0016】上述一般式(1)中，R¹及R²各自獨立表示取代或無取代的碳數1~10，較佳為碳數1~5，更佳為碳數1~3之1價烴基。

R¹及R²之1價烴基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任

一者，作為其具體例，可舉例甲基、乙基、*n*-丙基、*n*-丁基、*n*-戊基、*n*-己基、*n*-庚基、*n*-辛基、*n*-壬基、*n*-癸基等之直鏈狀之烷基；異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、異戊基、新戊基、異己基、異庚基、異辛基、三級辛基等之支鏈狀之烷基；環戊基、環己基等之環狀之烷基；乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、丁烯基、甲基烯丙基(2-甲基-2-丙烯基)基等之烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基等之芳基；苄基、苯乙基等之芳烷基等。

【0017】此等之中，作為 R^1 及 R^2 ，以取代或無取代之直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數1~5之烷基、烯基、芳基、芳烷基較佳，特別是由原料之取得容易性的觀點來看，以無取代的碳數1~3之直鏈狀烷基更佳，甲基、乙基再更佳。

此外，此等之1價烴基之氫原子的一部分或全部，可被其他取代基取代，作為此取代基，可舉例例如甲氧基、乙氧基、丙氧基等之碳數1~3之烷氧基；氟、氯、溴等之鹵素原子；苯基、甲苯基等之碳數6~10之芳基；苄基、苯乙基等之碳數7~10之芳烷基；氰基、胺基、酯基、醚基、羰基、醯基、硫醚基等，可使用此等中之1種或組合2種以上使用。此等之取代基之取代位置無特別限定，取代基數亦無限定。

【0018】上述一般式(1)中， R^3 表示可包含雜原子之無取代的碳數1~10，較佳為碳數1~8，更佳為碳數1~5、再更佳為碳數1~3之2價烴基。

R^3 之2價烴基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一者，作為其具體例，可例示亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、伸異丁基、六亞甲基、八亞甲基、十亞甲基、伸環己基、亞甲基伸環己基等之伸烷基；伸丁炔基、伸丙烯基、伸丁烯基、伸己烯基、伸辛烯基等之伸烯基；伸苯基等之伸芳基；亞甲基伸苯基、亞甲基伸苯基亞甲基等之伸芳烷基。

此等之中，作為 R^3 ，以無取代的碳數1~8之直鏈狀之伸烷基較佳，特別是由原料之取得容易性的觀點來看，以亞甲基、三亞甲基、八亞甲基更佳。

此外，此等之2價烴基，於其分子鏈中，亦可夾雜1種或2種以上之如醚基、羰基、胺基、硫醚基等之雜原子。

【0019】上述一般式(1)中， $R^4 \sim R^6$ 各自獨立表示取代或無取代的碳數1~10，較佳為表示碳數1~8，更佳為表示碳數1~6之1價烴基。

作為 $R^4 \sim R^6$ 之1價烴基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一者，作為其具體例，可舉例甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基等之直鏈狀之烷基；異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、1,1,2-三甲基丙基(Thexyl)、2-乙基己基等之支鏈狀之烷基；環戊基、環己基等之環狀之烷基；乙烯基、烯丙基、1-丙烯基等之烯基；苯基、甲苯基等之芳基；苄基等之芳烷基等，此等之中，由原料之取得容易性的觀點來看，以甲基、n-丁基、三級丁基、環己基、苯基、甲苯基

較佳。

【0020】上述一般式(1)中，X表示氟、氯、溴、碘等之鹵素原子，由原料之取得容易性的觀點來看，以氯、溴、碘較佳，由兼具觸媒活性與穩定性的觀點來看，特別以溴較佳。

【0021】作為化合物(1)之具體例，可舉例(2-[(三甲氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[8-(三甲氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[(三甲氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化磷、(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化磷、(2-[8-(三甲氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化磷、2-[(三乙氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[8-(三乙氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[(三乙氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化磷、(2-[3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化磷、(2-[8-(三乙氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化磷等之(2-[(三烷氧基矽烷基)烷氧基]-5-羥基苯基)三芳基溴化磷；(2-[(二甲氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[8-(二甲氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[(二甲氧基甲基矽

烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、(2-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、(2-[8-(二甲氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、2-[(二乙氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[8-(二乙氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[(二乙氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、(2-[3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、(2-[8-(二乙氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂等之(2-[(二烷氧基烷基矽烷基)烷氧基]-5-羥基苯基)三芳基溴化鎂；(2-[(甲氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[3-(甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[8-(甲氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[(甲氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、(2-[3-(甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、(2-[8-(甲氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、2-[(乙氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[3-(乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[8-(乙氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化鎂、(2-[(乙氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化鎂、(2-[3-(乙氧基二甲基矽

烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化磷、(2-[8-(乙氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(p-甲苯基)溴化磷等之(2-[(烷氧基二烷基矽烷基)烷氧基]-5-羥基苯基)三芳基溴化磷；(2-[(三甲氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[8-(三甲氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、2-[(三甲氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[8-(三甲氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、2-[(三甲氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[8-(三甲氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、2-[(三甲氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[8-(三甲氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[(三乙氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[8-(三乙氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、2-[(三乙氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[8-(三乙氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、2-[(三乙氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(三級

丁基)溴化磷、(2-[3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[8-(三乙氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、2-[(三乙氧基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷、(2-[3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷、(2-[8-(三乙氧基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷等之(2-[(三烷氧基矽烷基)烷氧基]-5-羥基苯基)三烷基溴化磷；(2-[(二甲氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[8-(二甲氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、2-[(二甲氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[8-(二甲氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、2-[(二甲氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[8-(二甲氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、2-[(二甲氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[8-(二甲氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[(二乙氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[8-(二乙氧基甲基矽

烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、2-[(二乙氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[8-(二乙氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、2-[(二乙氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[8-(二乙氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、2-[(二乙氧基甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷、(2-[3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷、(2-[8-(二乙氧基甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷等之(2-[(二烷氧基烷基矽烷基)烷氧基]-5-羥基苯基)三烷基溴化磷；(2-[(甲氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[3-(甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[8-(甲氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、2-[(甲氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[3-(甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[8-(甲氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、2-[(甲氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[3-(甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[8-(甲氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、2-[(甲氧基二甲基矽烷

基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[3-(甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[8-(甲氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(環己基)溴化磷、(2-[(乙氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[3-(乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、(2-[8-(乙氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三甲基溴化磷、2-[(乙氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[3-(乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、(2-[8-(乙氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(n-丁基)溴化磷、2-[(乙氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[3-(乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷、(2-[8-(乙氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三(三級丁基)溴化磷,2-[(乙氧基二甲基矽烷基)甲氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷、(2-[3-(乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷、(2-[8-(乙氧基二甲基矽烷基)辛氧基]-5-羥基苯基)三環己基溴化磷等之(2-[(烷氧基二烷基矽烷基)烷氧基]-5-羥基苯基)三烷基溴化磷等。

【0022】此等之中，由原料之取得容易性的觀點來看，以(2-[3-(三烷氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(二烷氧基烷基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(烷氧基二烷基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷較佳，(2-[3-(三甲氧基矽烷基)

丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷、(2-[3-(乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷再更佳。

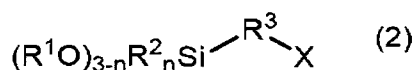
【0023】作為本發明使用之無機擔體，只要是二氧化矽凝膠、介孔二氧化矽、氧化鋁、沸石、氧化鈦、氧化鈾、氧化鋇、磁鐵礦等之其表面具有羥基之材料即可，由原料之取得性的觀點來看，以二氧化矽凝膠、介孔二氧化矽、氧化鋁、沸石較佳。

【0024】接著，針對具有苯酚部位之四級磷矽烷的製造方法進行說明。

本發明之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，係藉由使下述一般式(2)所示之鹵烷基烷氧基矽烷化合物(以下，稱為「化合物(2)」)與下述一般式(3)所示之磷酸甜菜鹼化合物(以下，「化合物(3)」，在視需要使用之有機溶劑的存在下進行反應，形成化合物(1)之具有苯酚部位之四級磷矽烷後，將所得之具有苯酚部位之四級磷矽烷與無機擔體混合，使具有苯酚部位之四級磷矽烷之矽原子與無機擔體表面之氧原子之間形成共價鍵，將具有苯酚部位之四級磷鹽固定化於無機擔體而得。

【0025】

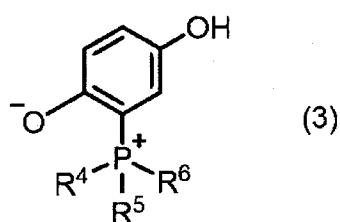
[化12]



(式中， $R^1 \sim R^3$ 、 X 及 n 表示與上述相同之意思)。

【0026】

[化13]



(式中， $R^4 \sim R^6$ 表示與上述相同之意思)。

【0027】作為化合物(2)之具體例，可舉例(溴甲基)三甲氧基矽烷、(3-溴丙基)三甲氧基矽烷、(8-溴辛基)三甲氧基矽烷、(溴甲基)三乙氧基矽烷、(3-溴丙基)三乙氧基矽烷、(8-溴辛基)三乙氧基矽烷等之(溴烷基)三烷氧基矽烷；(溴甲基)二甲氧基甲基矽烷、(3-溴丙基)二甲氧基甲基矽烷、(8-溴辛基)二甲氧基甲基矽烷、(溴甲基)二乙氧基甲基矽烷、(3-溴丙基)二乙氧基甲基矽烷、(8-溴辛基)二乙氧基甲基矽烷等之(溴烷基)二烷氧基烷基矽烷；(溴甲基)甲氧基二甲基矽烷、(3-溴丙基)甲氧基二甲基矽烷、(8-溴辛基)甲氧基二甲基矽烷、(溴甲基)乙氧基二甲基矽烷、(3-溴丙基)乙氧基二甲基矽烷、(8-溴辛基)乙氧基二甲基矽烷等之(溴烷基)烷氧基二烷基矽烷等。

【0028】此等之中，由原料之取得容易性的觀點來看，以(3-溴丙基)烷氧基矽烷較佳，(3-溴丙基)三甲氧基

矽烷、(3-溴丙基)三乙氧基矽烷、(3-溴丙基)二甲氧基甲基矽烷、(3-溴丙基)二乙氧基甲基矽烷、(3-溴丙基)甲氧基二甲基矽烷、(3-溴丙基)乙氧基二甲基矽烷再更佳。

此外，化合物(2)可使用市售者，亦可製造。製造時，依循以往公知的方法即可，例如，可藉由使鹵化烯基化合物與氫矽烷化合物進行氫矽烷化反應之方法等而得。

【0029】上述反應中，化合物(2)之使用量雖無特別限定，但相對於化合物(3)1莫耳而言，較佳為0.9~1.1莫耳，更佳為0.95~1.05莫耳之範圍。

【0030】作為化合物(3)之具體例，可舉例4-羥基-2-(三甲基磷)酚鹽、4-羥基-2-(三乙基磷)酚鹽、4-羥基-2-[三(n-丙基)磷]酚鹽、4-羥基-2-[三(iso-丙基)磷]酚鹽、4-羥基-2-[三(n-丁基)磷]酚鹽、4-羥基-2-[三(三級丁基)磷]酚鹽、4-羥基-2-(三環戊基磷)酚鹽、4-羥基-2-(三己基磷)酚鹽、4-羥基-2-(三環己基磷)酚鹽、4-羥基-2-(三辛基磷)酚鹽等之4-羥基-2-(三烷基磷)酚鹽；4-羥基-2-(三苯基磷)酚鹽、4-羥基-2-[三(p-甲苯基)磷]酚鹽、4-羥基-2-[三(m-甲苯基)磷]酚鹽、4-羥基-2-[三(o-甲苯基)磷]酚鹽、4-羥基-2-[三(p-甲氧基苯基)磷]酚鹽、4-羥基-2-[三(o-甲氧基苯基)磷]酚鹽、4-羥基-2-[三(p-氟苯基)磷]酚鹽等之4-羥基-2-(三芳基磷)酚鹽；4-羥基-2-(甲基二苯基磷)酚鹽、4-羥基-2-(乙基二苯基磷)酚鹽、4-羥基-2-[(n-丙基)二苯基磷]酚鹽、4-羥基-2-[(iso-丙基)二苯基磷]酚鹽、4-羥基-2-(環己基二苯基磷)酚鹽等之4-羥基-2-[烷基二芳基磷]酚鹽；4-羥

基-2-(二乙基苯基磷)酚鹽、4-羥基-2-[二(三級丁基)苯基磷]酚鹽、4-羥基-2-(二環己基苯基磷)酚鹽等之4-羥基-2-(二烷基芳基磷)酚鹽等。

【0031】此等之中，由原料之取得容易性的觀點來看，以4-羥基-2-(三芳基磷)酚鹽較佳，4-羥基-2-(三苯基磷)酚鹽再更佳。

此外，化合物(3)可使用市售者，亦可製造。製造時，依循以往公知的方法即可，例如，可藉由使三取代磷化合物與1,4-苯醌進行加成反應之方法等而得。

【0032】上述化合物(1)之形成步驟中，作為視需要使用之有機溶劑，可舉例苯、甲苯、二甲苯等之烴系溶劑；二乙醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、4-甲基四氫呋喃、二噁烷等之醚系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯系溶劑；乙腈、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等之非質子性極性溶劑；二氯甲烷、氯仿等之氯化烴系溶劑等。此等之溶劑，可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。

使用溶劑時，其量雖無特別限定，但相對於化合物(2)1莫耳而言，較佳為0.1~10.0公升，更佳為0.5~2.0公升之範圍。

【0033】對反應時之壓力雖無限制，但以在常壓進行較佳。

反應溫度雖無特別限定，但較佳為20~150℃，更佳為50~100℃，反應時間亦雖無特別限定，但較佳為1~40小時，更佳為1~10小時。

又，反應以在氮、氬等之惰性氣體環境下進行較佳。

【0034】將上述化合物(1)之溶液與無機擔體混合，使具有苯酚部位之四級磷矽烷之矽原子與無機擔體表面之氧原子之間形成共價鍵，將具有苯酚部位之四級磷鹽固定化於無機擔體之固定化步驟亦可使用溶劑，作為其溶劑，可舉例與上述化合物(1)之形成步驟中使用之溶劑相同的溶劑。

固定化步驟中使用溶劑時，其量雖無特別限定，但相對於化合物(2)1莫耳而言，較佳為1.0~50.0公升，再更佳為5.0~20.0公升之範圍。

【0035】上述固定化步驟中，使用之無機擔體之使用量雖無特別限定，但由高擔持量者觸媒活性優異的觀點來看，相對於化合物(1)之矽原子1莫耳而言，較佳為0.5~10.0 kg(相當於2.0 mmol/g~0.1 mmol/g)，更佳為0.5~5.0 kg(相當於2.0 mmol/g~0.2 mmol/g)之範圍。

【0036】固定化步驟中，壓力雖無限制，但以在常壓進行較佳。

反應溫度雖無特別限定，但較佳為20~150℃，更佳為50~120℃，反應時間雖亦無特別限定，但較佳為1~40小時，更佳為1~10小時。

又，反應以在氮、氬等之惰性氣體環境下進行較佳。

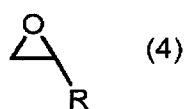
【0037】藉由本發明之製造方法而得之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，亦可視其目的品質，藉由過濾、洗淨、減壓乾燥等之純化法，進一步純化來使用。為了獲得

高純度之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，以藉由過濾、洗淨、減壓乾燥的純化特佳。

【0038】接著，針對將所得之具有苯酚部位之四級磷矽烷作為觸媒，使下述一般式(4)所示之環氧化物(以下，稱為「化合物(4)」)與二氧化碳進行環化加成反應，製造下述一般式(7)所示之環狀碳酸酯化合物(以下，稱為「化合物(7)」)之方法進行說明。

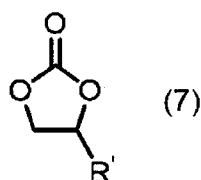
【0039】

[化14]



【0040】

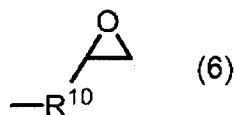
[化15]



【0041】上述一般式(4)中，R表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~18，較佳為表示碳數1~10，更佳為表示碳數1~5之1價烴基、下述一般式(5)所示之基，或下述一般式(6)所示之基。

【0042】

[化16]



【0043】上述一般式(4)中，作為R之1價烴基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一者，作為其具體例，可舉例甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、n-十一烷基、n-十二烷基、n-十三烷基、n-十四烷基、n-十五烷基、n-十六烷基、n-十七烷基、n-十八烷基等之直鏈狀之烷基；異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、異戊基、新戊基、異己基、異庚基、異辛基、三級辛基、異壬基、異癸基等之支鏈狀之烷基；環戊基、環己基等之環狀之烷基；乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、甲基烯丙基(2-甲基-2-丙烯基)、丁烯基等之烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基等之芳基；苄基、苯乙基等之芳烷基等。

此等之中，以取代或無取代的碳數1~10之直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基、芳基、芳烷基較佳，特別是由原料之取得容易性的觀點來看，以碳數1~6之烷基、碳數6~9之芳基較佳，甲基、乙基、丁基、苯基再更佳。

【0044】此外，此等之1價烴基之氫原子的一部分或全部，亦可被其他取代基取代，作為此取代基，可舉例與R¹及R²相同之取代基。

此等之中，作為其他取代基，特別是由原料之取得容

易性的觀點來看，以碳數 1~3 之烷氧基、氟原子、氯原子、苯基再更佳。

此外，此等之 1 價烴基，於其分子鏈中，亦可如醚基、羰基、胺基、硫醚基等夾雜 1 種或 2 種以上之雜原子。

【0045】上述一般式(5)中， R^7 表示可包含雜原子之無取代的碳數 1~10，較佳為表示碳數 1~8，更佳為表示碳數 1~5 之 2 價烴基。作為 R^7 之 2 價烴基，可舉例與 R^3 相同之取代基。

此等之中，作為 R^7 ，以無取代的碳數 3~10 之直鏈狀之包含醚基之伸烷基較佳，特別是由原料之取得容易性的觀點來看，以 3-亞甲基氧基三亞甲基、8-亞甲基氧基八亞甲基更佳。

R^8 及 R^9 各自獨立表示取代或無取代的碳數 1~10，較佳為醚基碳數 1~5，更佳為表示碳數 1~3 之 1 價烴基。作為 R^8 及 R^9 之 1 價烴基，可舉例與 R^1 及 R^2 相同之取代基。

此等之中，作為 R^8 及 R^9 ，以無取代的碳數 1~3 之直鏈狀烷基、烯基更佳，特別是由原料之取得容易性的觀點來看，以甲基、乙基再更佳。

又， m 為 0~3 之整數。

【0046】上述一般式(6)中， R^{10} 表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數 1~20，較佳為表示碳數 1~10，更佳為表示碳數 1~5 之 2 價烴基。

作為 R^{10} 之 2 價烴基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一者，作為其具體例，可舉例亞甲基、伸乙基、三亞甲

基、四亞甲基、仲異丁基、六亞甲基、八亞甲基、十亞甲基、十二亞甲基、十八亞甲基、仲環己基、仲新戊基、亞甲基仲環己基等之伸烷基；仲丁炔基、伸丙烯基、伸丁烯基、伸己烯基、伸辛烯基等之伸烯基；伸苯基等之伸芳基；亞甲基伸苯基、亞甲基伸苯基亞甲基等之伸芳烷基等。

又， R^{10} 之2價烴基，於其分子鏈中，亦可夾雜如醚基、羰基、胺基、硫醚基等之雜原子1種或2種以上，作為其具體例，可舉例亞甲基氧基二亞甲基氧基亞甲基、亞甲基氧基四亞甲基氧基亞甲基等之氧基伸烷基等。

此等之中，作為 R^{10} ，亦可含有醚基，以無取代的碳數2~10之伸烷基較佳，特別是由原料之取得容易性的觀點來看，以伸乙基、四亞甲基、亞甲基氧基二亞甲基氧基亞甲基、亞甲基氧基四亞甲基氧基亞甲基更佳。

【0047】此外，此等之2價烴基之氫原子的一部分或全部，亦可被其他取代基取代，作為此取代基，可舉例與 R^1 及 R^2 相同之取代基。此等之中，作為其他取代基，特別是由原料之取得容易性的觀點來看，以碳數1~3之烷氧基、苯基、氟原子再更佳。

【0048】作為化合物(4)之具體例，可舉例環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、1,2-環氧己烷、1,2-環氧辛烷、1,2-環氧化物癸烷等之脂肪族環氧化物；苯乙烯氧化物等之芳香族環氧化物；烯丙基環氧丙基醚、丁基環氧丙基醚、苄基環氧丙基醚等之環氧丙基醚；3-環氧丙氧基丙

基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲氧基二甲基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二乙氧基甲基矽烷、3-環氧丙氧基丙基乙氧基二甲基矽烷、8-環氧丙氧基辛基三甲氧基矽烷、8-環氧丙氧基辛基二甲氧基甲基矽烷、8-環氧丙氧基辛基甲氧基二甲基矽烷、8-環氧丙氧基辛基三乙氧基矽烷、8-環氧丙氧基辛基二乙氧基甲基矽烷、8-環氧丙氧基辛基乙氧基二甲基矽烷等之含有的矽烷基環氧化物；5-己二烯二環氧化物、1,7-辛二烯二環氧化物、乙二醇二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、2,2'-雙(4-環氧丙氧基苯基)丙烷、間苯二酚二環氧丙基醚等之二官能性環氧化物等。

此外，化合物(4)可使用市售者，亦可製造。製造時，依循以往公知的方法即可，例如，可藉由使醇與環氧氯丙烷在鹼存在下進行取代反應之方法等而得。

【0049】上述環化加成反應中使用之二氧化碳之使用量雖無特別限定，但由排氣量之減少的觀點來看，相對於化合物(4)1莫耳而言，較佳為1.0~10.0莫耳，更佳為1.1~3.0莫耳之範圍。

又，二氧化碳之壓力雖無限制，但較佳為0.09~10.0 mPa，由不需要可耐加壓之反應設備的觀點來看，更佳為0.09~0.11MPa之範圍。

【0050】上述環化加成反應中使用之具有苯酚部位之

四級磷矽烷之使用量雖無特別限定，但相對於化合物(4)1莫耳而言，較佳為0.001~0.1莫耳，更佳為0.01~0.05莫耳之範圍。

【0051】上述環化加成反應，由減低能量成本的觀點看，於室溫(1~30℃)，較佳為於10~30℃實施較佳。此外，在縮短反應時間之目的下亦可加熱，此情形之反應溫度，較佳為40~100℃，更佳為40~70℃。

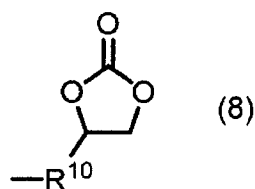
又，反應時間雖無特別限定，但較佳為1~40小時，更佳為1~20小時。

【0052】此外，上述環化加成反應由環境調和性的觀點來看，以在無溶劑下實施較佳，但可視需要使用溶劑。作為使用之溶劑，可例示苯、甲苯、二甲苯等之烴系溶劑；二乙醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、4-甲基四氫呋喃、二噁烷等之醚系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯系溶劑；乙腈、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等之非質子性極性溶劑；二氯甲烷、氯仿等之氯化烴系溶劑等。此等之溶劑可單獨使用1種，亦可混合2種以上。

【0053】上述一般式(7)中，R'表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~18之1價烴基、下述一般式(5)所示之基，或下述一般式(8)所示之基。

【0054】

[化17]



(式中， $R^7 \sim R^{10}$ 及 m 表示與上述相同之意思)。

【0055】上述一般式(7)中， R' 之1價烴基為與 R 為可包含雜原子之碳數1~18之取代或無取代之1價烴基之情形相同之取代基。

【0056】作為化合物(7)之具體例，可舉例碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、4-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-丁基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-己基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-辛基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮等之脂肪族環狀碳酸酯；4-苯基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮等之芳香族環狀碳酸酯；4-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-(丁氧基甲基)-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-(苄氧基甲基)-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮等之烷氧基甲基環狀碳酸酯；4-[(3-三甲氧基矽烷基)丙氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(3-二甲氧基甲基矽烷基)丙氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(3-甲氧基二甲基矽烷基)丙氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(3-三乙氧基矽烷基)丙氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(3-二乙氧基甲基矽烷基)丙氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(3-乙氧基二甲基矽烷基)丙氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(8-三甲

氧基矽烷基)辛氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(8-二甲氧基甲基矽烷基)辛氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(8-甲氧基二甲基矽烷基)辛氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(8-三乙氧基矽烷基)辛氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(8-二乙氧基甲基矽烷基)辛氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-[(8-乙氧基二甲基矽烷基)辛氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮等之含有的矽烷基環狀碳酸酯；4,4'-(1,2-乙烷二基)雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)、4,4'-(1,4-丁烷二基)雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)、4,4'-[(1,2-乙烷二基雙(氧基亞甲基))雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)、4,4'-[(1,4-丁烷二基雙(氧基亞甲基))雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)、4,4'-[(1,6-己烷二基雙(氧基亞甲基))雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)、4,4'-[(2,2-二甲基-1,3-丙烷二基)雙(氧基亞甲基))雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)、4,4'-[(1-甲基亞乙基)雙(4,1-伸苯基氧基亞甲基))雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)、4,4'-[1,3-伸苯基雙(氧基亞甲基))雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)等之二官能性環狀碳酸酯等。

【0057】藉由本發明之製造方法而得之環狀碳酸酯化合物，亦可視其目的品質，藉由蒸餾、過濾、洗淨、管柱分離等之各種純化法，進一步純化來使用。為了成為高純度，以藉由蒸餾之純化特佳。

[實施例]

【0058】以下，雖可舉例實施例及比較例具體說明本

發明，但本發明不受下述實施例限制。

此外，反應率係藉由氣體色層分析或¹H-NMR分析而做成原料之環氧化物與生成物之環狀碳酸酯的面積比%。

又，環狀碳酸酯之純度，為藉由以下之氣體色層分析的測定條件所測定之值。

[氣體色層分析之測定條件]

氣相層析儀：GC-2014((股)島津製作所製)

填充管柱：SiliconeSE-30(GL科學(股)製)

檢測器：TCD

檢測器溫度：300℃

注入口溫度：300℃

升溫程式：70℃(0分鐘)→10℃/分鐘→300℃(10分鐘)

載體氣體：氮(50 ml/分鐘)

注入量：1 μl

【0059】

[1]具有苯酚部位之固定化四級磷鹽之製造

[實施例1]

將具備攪拌機、回流器、滴液漏斗及溫度計之四口燒瓶的內部以氮取代，一邊於回流冷卻器上部之開放端通入氮氣而不使外氣混入之方式，一邊饋入4-羥基-2-(三苯基磷)酚鹽37.0 g(100.0 mmol)、N,N-二甲基甲醯胺100 mL，於80℃攪拌。一邊以內溫成為75~85℃之方式調節溫度，一邊滴下(3-溴丙基)三甲氧基矽烷24.3g(100 mmol)後，於

80℃攪拌2小時，藉以得到以(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷為主成分之反應混合物。

將所得之反應混合物以甲苯220 mL稀釋後，加入到以120℃/30 Pa乾燥2小時之二氧化矽凝膠200.0 g(商品名：Wakogel(註冊商標)C-200、富士軟片和光純藥(股)製)，於80℃攪拌3小時。將反應混合物冷卻至室溫後，通過0.2 μm孔徑之PTFE膜(0.3 MPa之壓力)進行過濾，將經回收之二氧化矽凝膠以丙酮140 mL與甲醇60 mL之混合液洗淨3次，得到處理二氧化矽凝膠。將此處理二氧化矽凝膠以80℃/30 Pa乾燥2小時，藉以得到具有苯酚部位之固定化四級磷鹽236.0 g。

【0060】藉由元素分析確認所得之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽中，包含碳分8.26質量%。又，以螢光X射線分析(XRF)測定具有苯酚部位之固定化四級磷鹽所含之磷的含量後，為0.65質量%。進而，以電位滴定法測定具有苯酚部位之固定化四級磷鹽所含之溴的含量後，為1.82質量%。由此等之分析結果，顯示具有苯酚部位之固定化四級磷鹽中之磷原子之擔持量為0.21 mmol/g，溴原子之擔持量為0.23 mmol/g。

【0061】測定所得之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽之IR光譜。其結果顯示於圖1。

又，測定以與實施例1相同的方法合成之(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷之IR光譜。其結果顯示於圖2。

如圖 1 及圖 2 所示，可知具有苯酚部位之固定化四級磷鹽中，於 1441、1492、1656 cm^{-1} 觀測到特徵波峰，(2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙氧基]-5-羥基苯基)三苯基溴化磷中，分別於 1437、1490、1668 cm^{-1} 觀測到對應該等之波峰。由此等之結果來看，暗指四級磷部位被固定化於二氧化矽凝膠。

【0062】

[2]環狀碳酸酯化合物之製造

[實施例 2-1]

將具備攪拌機、回流器、滴液漏斗及溫度計之四口燒瓶的內部以氮取代，一邊於回流冷卻器上部之開放端通入氮氣而不使外氣混入之方式，一邊饋入實施例 1 中合成之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽 37.0 g (P: 7.8 mmol)、烯丙基環氧丙基醚 57.1 g (500 mmol) 並攪拌。接著，以內溫成為 27°C 之方式調節溫度，一邊於常壓下將二氧化碳以 28 mL/min (20 小時之供給下 1500 mmol) 之速度於反應液中起泡一邊攪拌 20 小時。

取樣少量之反應混合物，以氣體色層分析算出反應率後，由烯丙基環氧丙基醚成為 4-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮之反應率，為 70.1%。將反應混合物通過 0.2 μm 孔徑之 PTFE 膜 (0.3 MPa 之壓力) 進行過濾後，將經回收之二氧化矽凝膠以甲苯 37 mL 洗淨 3 次。藉由將所得之濾液以 0.2 kPa 蒸餾，以單離收率 64.0%、純度 99.9% 以上得到 4-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-

酮。

【0063】

[實施例 2-2]

將具備攪拌機、回流器、滴液漏斗及溫度計之四口燒瓶的內部以氮取代，一邊於回流冷卻器上部之開放端通入氮氣而不使外氣混入之方式，一邊饋入實施例 1 中合成之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽 47.6 g(P：10.0 mmol)、環氧丙烷 29.0 g(500 mmol)及甲苯 50 mL 並攪拌。接著，以內溫成為 25℃ 之方式調節溫度，一邊於常壓下將二氧化碳以 28 mL/min(20 小時之供給下 1500 mmol)之速度於反應液中起泡一邊攪拌 20 小時。

取樣少量之反應混合物，以氣體色層分析算出反應率後，由環氧丙烷成為碳酸丙烯酯之反應率為 99.6%。將反應混合物通過 0.2 μm 孔徑之 PTFE 膜(0.3 MPa 之壓力)進行過濾後，經回收之二氧化矽凝膠以甲苯 50 mL 洗淨 3 次。藉由將所得之濾液以 1.2 kPa 蒸餾，以單離收率 79.4%、純度 99.4% 得到碳酸丙烯酯。

【0064】

[實施例 2-3]

將具備攪拌機、回流器、滴液漏斗及溫度計之四口燒瓶的內部以氮取代，一邊於回流冷卻器上部之開放端通入氮氣而不使外氣混入之方式，一邊饋入實施例 1 中合成之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽 25.0 g(P：5.3 mmol)與丁基環氧丙基醚 50.0 g(384 mmol)並攪拌。接著，以內溫成

為 70℃ 之方式調節溫度，一邊於常壓下將二氧化碳以 53.8 mL/min(8小時之供給下 1152 mmol)之速度於反應液中起泡攪拌 8 小時。

取樣少量之反應混合物，以氣體色層分析算出反應率後，由丁基環氧丙基醚成為 4-丁氧基甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮之反應率為 93.2%。將反應混合物冷卻至室溫，通過 0.2 μm 孔徑之 PTFE 膜 (0.3 MPa 之壓力) 進行過濾後，將經回收之二氧化矽凝膠以甲苯 50 mL 洗淨 3 次。藉由將所得之濾液以 0.2 kPa 蒸餾，以單離收率 87.5%、純度 99.9% 以上得到 4-丁氧基甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮。

【0065】又，確認於上述回收之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽的二氧化矽凝膠之作為觸媒之再利用性。

具體而言，將經回收之二氧化矽凝膠如上述以甲苯洗淨 3 次後，以 80℃ / 30 Pa 乾燥 2 小時。使用此二氧化矽凝膠，於上述相同之程序重複進行丁基環氧丙基醚之環化加成反應 4 次。其結果，第 2~5 次之使用中，由丁基環氧丙基醚成為 4-丁氧基甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮之反應率，分別為 84.7%、79.4%、77.0% 及 73.8%。

【0066】

[實施例 2-4]

將具備攪拌機、回流器、滴液漏斗及溫度計之四口燒瓶的內部以氮取代，一邊於回流冷卻器上部之開放端通入氮氣而不使外氣混入之方式，一邊饋入實施例 1 中合成之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽 62.5g(P: 13.1 mmol) 與 3-

環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷118.0 g(500 mmol)並攪拌。接著，以內溫成為70℃之方式調節溫度，一邊於常壓下將二氧化碳以62.2 mL/min(8小時之供給下1334 mmol)之速度於反應液中起泡一邊攪拌8小時。

取樣少量之反應混合物，以氣體色層分析算出反應率後，由3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷成為4-[(3-三甲氧基矽烷基)丙氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮之反應率為88.2%。將反應混合物冷卻至室溫，通過0.2 μm孔徑之PTFE膜(0.3 MPa之壓力)進行過濾後，將經回收之二氧化矽凝膠以甲苯50 mL洗淨3次。藉由將所得之濾液以30 Pa蒸餾，以單離收率77.6%、純度99.3%得到4-[(3-三甲氧基矽烷基)丙氧基甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮。

【0067】

[實施例2-5]

將具備攪拌機、回流器、滴液漏斗及溫度計之四口燒瓶的內部以氮取代，一邊於回流冷卻器上部之開放端通入氮氣而不使外氣混入之方式，一邊饋入實施例1中合成之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽42.0 g(P：8.8 mmol)與1,2-環氧化物癸烷92.0 g(500 mmol)並攪拌。接著，以內溫成為70℃之方式調節溫度，一邊於常壓下將二氧化碳以62.2mL/min(8小時之供給下1334 mmol)之速度於反應液中起泡一邊攪拌8小時。

取樣少量之反應混合物，以氣體色層分析算出反應率後，由1,2-環氧化物癸烷成為4-癸基-1,3-二氧雜環戊烷-2-

酮之反應率為97.4%。將反應混合物冷卻至室溫，通過0.2 μm 孔徑之PTFE膜(0.3 MPa之壓力)進行過濾後，將經回收之二氧化矽凝膠以甲苯50 mL洗淨3次。藉由將所得之濾液以30 Pa蒸餾，以單離收率91.4%、純度99.3%得到4-癸基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮。

【0068】

[實施例2-6]

將具備攪拌機、回流器、滴液漏斗及溫度計之四口燒瓶的內部以氮取代，一邊於回流冷卻器上部之開放端通入氮氣而不使外氣混入之方式，一邊饋入實施例1中合成之具有胍配體之固定化鋅錯合物62.5g(P: 13.1 mmol)與新戊二醇二環氧丙基醚108.1g(500 mmol)並攪拌。接著，以內溫成為70℃之方式調節溫度，一邊於常壓下將二氧化碳以62.2 mL/min(16小時之供給下2668 mmol)之速度於反應液中起泡一邊攪拌16小時。

一邊將反應混合物於70℃保溫，一邊通過0.2 μm 孔徑之PTFE膜(0.3 MPa之壓力)進行過濾後，將經回收之二氧化矽凝膠以丙酮50 mL洗淨3次。將所得之濾液以蒸發器濃縮後，藉由以100℃/30 Pa乾燥1小時以收率94.6%得到以4,4'-[(2,2-二甲基-1,3-丙烷二基)雙(氧基亞甲基)]雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)作為主成分之生成物。

【0069】測定所得之4,4'-[(2,2-二甲基-1,3-丙烷二基)雙(氧基亞甲基)]雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)之 ^1H -NMR譜(重氯仿溶劑)。其結果顯示於圖3。

如圖 3 所示， $^1\text{H-NMR}$ 譜中，觀測到極少源自環氧化物部位之波峰，由與源自環狀碳酸酯部位之波峰的面積比，可知由原料之環氧化物成為對應之環狀碳酸酯的反應率為 98.3%。又，作為雜質包含不明物質 1.5%，所得之 4,4'-[(2,2-二甲基-1,3-丙烷二基)雙(氧基亞甲基)]雙(1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)的純度為 96.9%。

【0070】

[比較例 1]

使用專利文獻 1 記載之二氧化矽凝膠固定化溴化鎘鹽，在與實施例 2-1 相同之反應條件下，進行烯丙基環氧丙基醚之碳酸酯化反應。除將二氧化矽凝膠之種類設為富士軟片和光純藥(股)製之 Wakogel(註冊商標)C-200 以外，依循專利文獻 1 之實施形態 2c 記載之方法，合成由三(p-甲基)鎘與 3-溴丙基三乙氧基矽烷產生之二氧化矽凝膠固定化溴化鎘鹽。

將具備攪拌機、回流器、滴液漏斗及溫度計之四口燒瓶的內部以氮取代，一邊於回流冷卻器上部之開放端通入氮氣而不使外氣混入之方式，一邊饋入上述所得之二氧化矽凝膠固定化溴化鎘鹽 37.0 g、烯丙基環氧丙基醚 57.1g (500 mmol) 並攪拌。接著，以內溫成為 27℃ 之方式調節溫度，一邊於常壓下將二氧化碳以 28 mL/min (20 小時之供給下 1500 mmol) 之速度於反應液中起泡一邊攪拌 20 小時。

取樣少量之反應混合物，以氣體色層分析算出反應率後，由烯丙基環氧丙基醚成為 4-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]-

1,3-二氧雜環戊烷-2-酮之反應率為34.9%。將反應混合物通過0.2 μm 孔徑之PTFE膜(0.3 MPa之壓力)進行過濾後，將經回收之二氧化矽凝膠以甲苯37 mL洗淨3次。藉由將所得之濾液以0.2kPa蒸餾以單離收率20.5%、純度99.8%得到4-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮。

【0071】如上述，實施例2-1及實施例2-2中，儘管在常壓下、室溫之溫和條件下進行反應，在任何情形中皆以高反應率生成對應之環狀碳酸酯化合物，且以高收率、高純度單離，由此等之結果可知，本發明中具有苯酚部位之固定化四級磷鹽即使在溫和條件下亦顯示優異的觸媒活性。

實施例2-3~2-6中，為了縮短熟成時間將反應溫度設為70℃，更圓滑地進行上述環化加成反應，在任何情形中皆以高收率、高純度獲得環狀碳酸酯化合物。

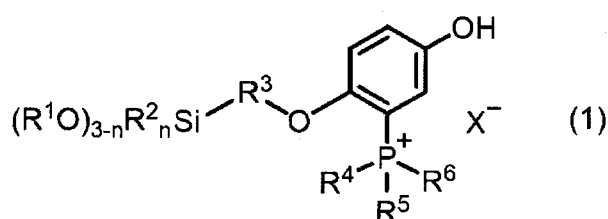
【0072】又，實施例2-3中，確認了本發明之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽之作為觸媒的再利用性。在丁基環氧丙基醚與二氧化碳之環化加成反應中，進行重複之觸媒再利用的結果，顯示成為4-丁氧基甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮之反應率雖緩緩降低，但具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，可在沒有顯著的觸媒活性降低下回收再利用。

【0073】另一方面，可知比較例1中，將專利文獻1記載之固定於二氧化矽凝膠之溴化磷鹽作為觸媒，與實施例2-1相同，在常壓下、室溫實施烯丙基環氧丙基醚與二氧化碳之環化加成反應，但僅以低反應率生成目標物之4-

[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮，因此單離收率亦顯著低。

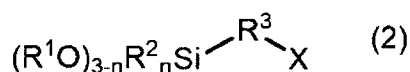
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種具有苯酚部位之固定化四級磷鹽，其由至少由下述一般式(1)所示之具有苯酚部位之四級磷矽烷及無機擔體所構成，且前述具有苯酚部位之四級磷矽烷之矽原子透過與存在於前述無機擔體之表面之氧原子之共價鍵固定化於前述無機擔體，

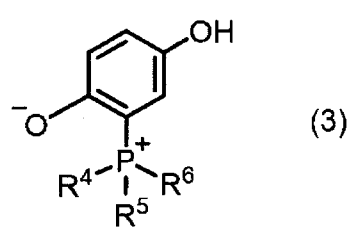


(式中， R^1 及 R^2 各自獨立表示取代或無取代的碳數1~10之1價烴基， R^3 表示可包含雜原子之無取代的碳數1~10之2價烴基， R^4 ~ R^6 各自獨立表示取代或無取代的碳數1~10之1價烴基， n 表示0~2之整數， X 表示鹵素原子)。

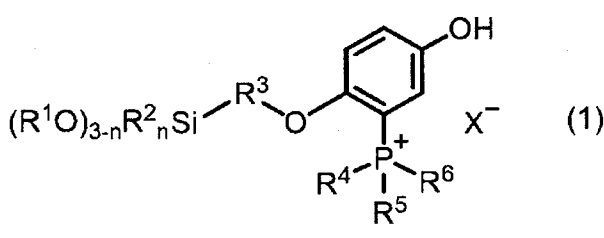
【請求項2】如請求項1之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽的製造方法，其係使下述一般式(2)所示之鹵烷基烷氧基矽烷化合物，與下述一般式(3)所示之磷酸甜菜鹼化合物進行反應，在形成下述一般式(1)所示之具有苯酚部位之四級磷矽烷後，將所得之具有苯酚部位之四級磷矽烷與無機擔體混合，使前述具有苯酚部位之四級磷矽烷之矽原子與存在於前述無機擔體之表面之氧原子之間形成共價鍵，將前述四級磷矽烷固定化於前述無機擔體，



(式中， R^1 ~ R^3 、 X 及 n 表示與前述相同之意思)；

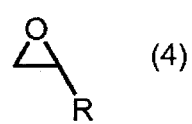


(式中， $R^4 \sim R^6$ 表示與前述相同之意思)；



(式中， $R^1 \sim R^6$ 、 X 及 n 表示與前述相同之意思)。

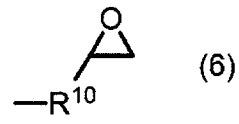
【請求項3】一種環狀碳酸酯化合物的製造方法，其係在使下述一般式(4)所示之環氧化物與二氧化碳在觸媒的存在下進行環化加成反應之下述一般式(7)所示之環狀碳酸酯化合物的製造方法中，使用如請求項1之具有苯酚部位之固定化四級磷鹽作為前述觸媒，



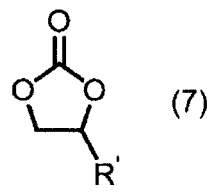
[式中， R 表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~18之1價烴基、下述一般式(5)所示之基或一般式(6)所示之基；



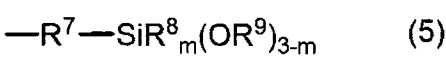
(式中， R^7 表示可包含雜原子之無取代的碳數1~10之2價烴基， R^8 及 R^9 各自獨立表示取代或無取代的碳數1~10之1價烴基， m 表示0~3之整數)；



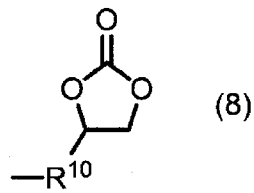
(式中， R^{10} 表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~20之2價烴基)]；



[式中， R' 表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~18之1價烴基、下述一般式(5)所示之基或一般式(8)所示之基；

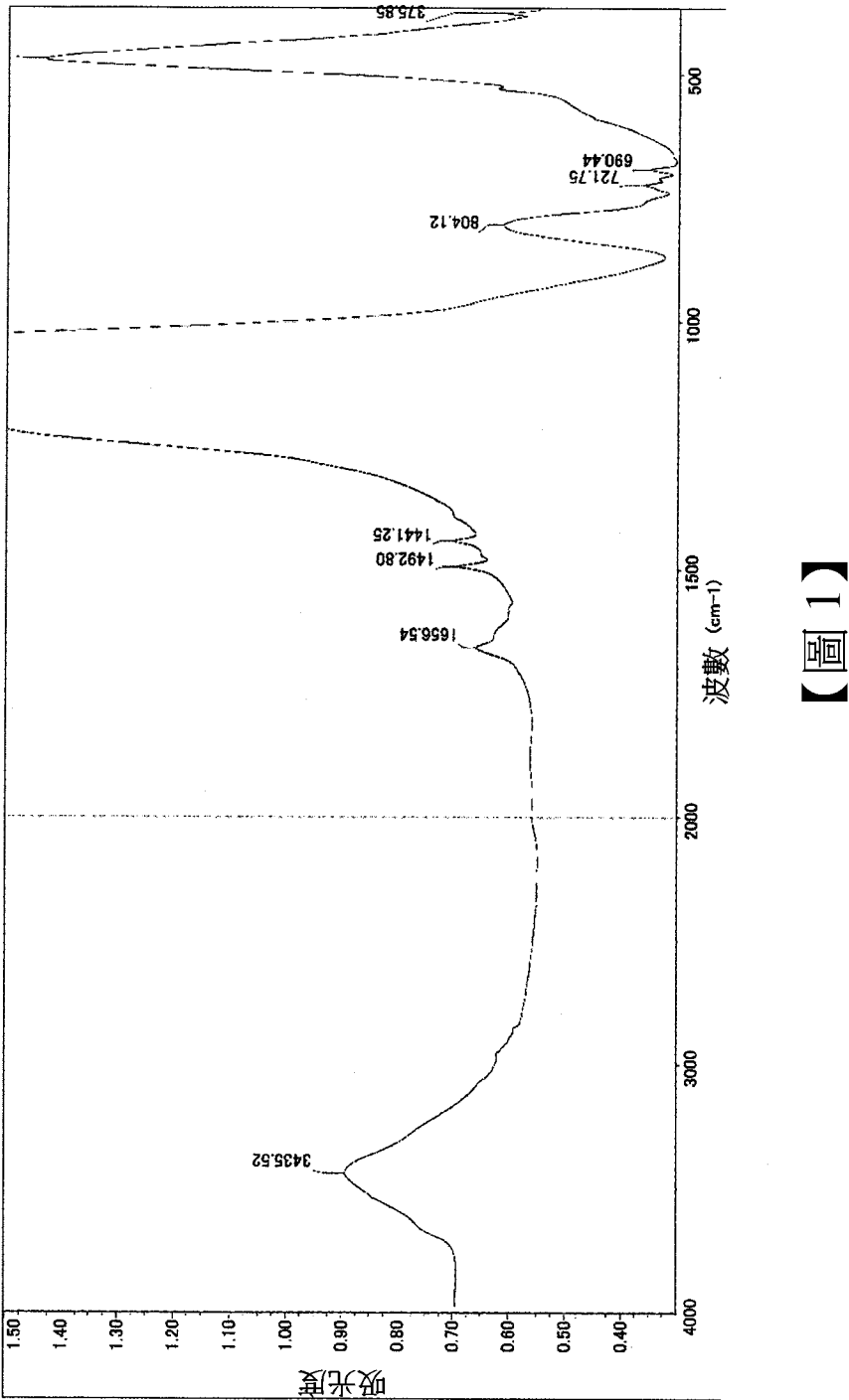


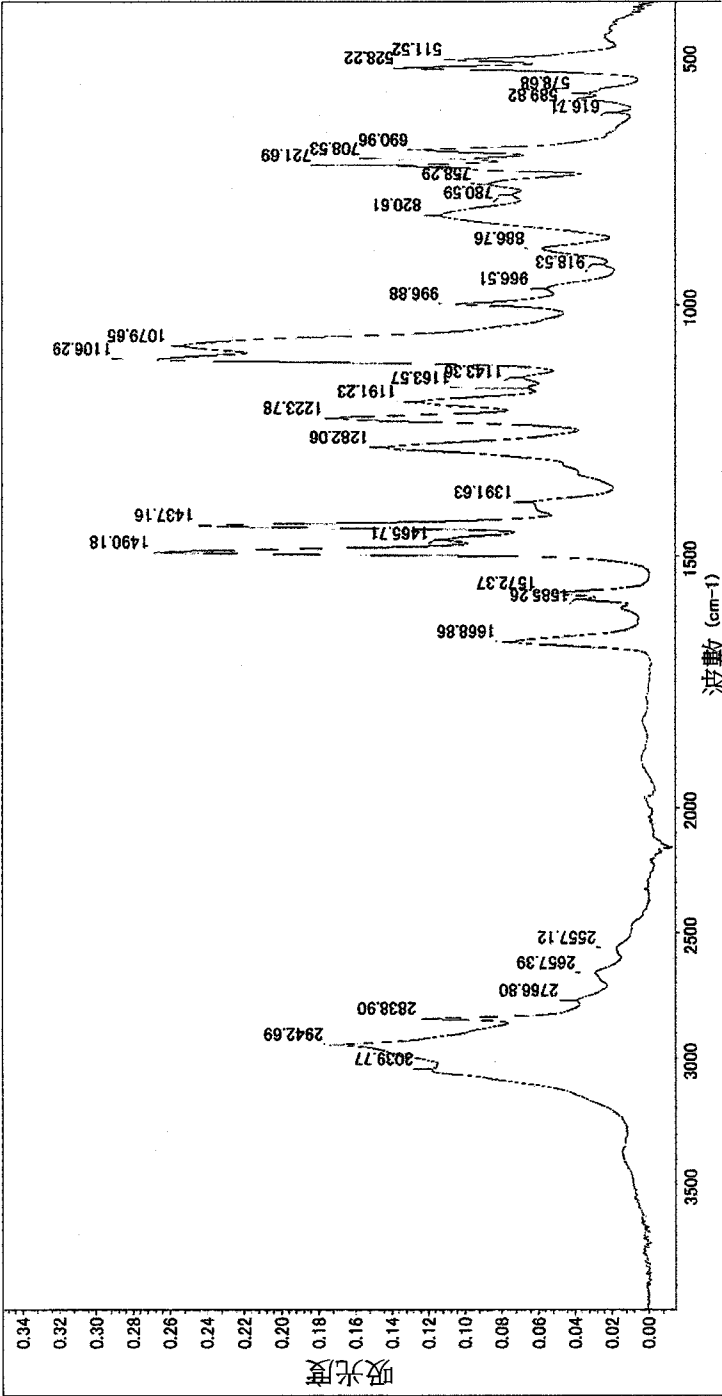
(式中， $R^7 \sim R^9$ 及 m 表示與前述相同之意思)；



(式中， R^{10} 表示可包含雜原子之取代或無取代的碳數1~20之2價烴基)]。

【發明圖式】





【圖 2】

