(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10月17日(17.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/214491 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 19/00 (2006.01) *C07F 7/18* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07F 9/50* (2006.01)
C07D 317/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/010487

(22) 国際出願日： 2024年3月18日(18.03.2024)

(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 2023-066124 2023年4月14日(14.04.2023) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目４番１号 Tokyo (JP).

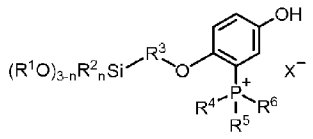
(72) 発明者: 市位 駿(**ICHII Shun**); 〒9428601 新潟県上越市頸城区西福島２８番地１ 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内 Niigata (JP). 殿村 洋一(**TONOMURA Yoichi**); 〒9428601 新潟県上越市頸城区西福島２８番地１ 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内 Niigata (JP). 清森 歩(**KIYOMORI Ayumu**); 〒9428601 新潟県上越市頸城区西福島２８番地１ 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (**PATENT ATTORNEY CORPORATION EIMEI PATENT OFFICE**); 〒1040061 東京都中

WO 2024/214491 A1

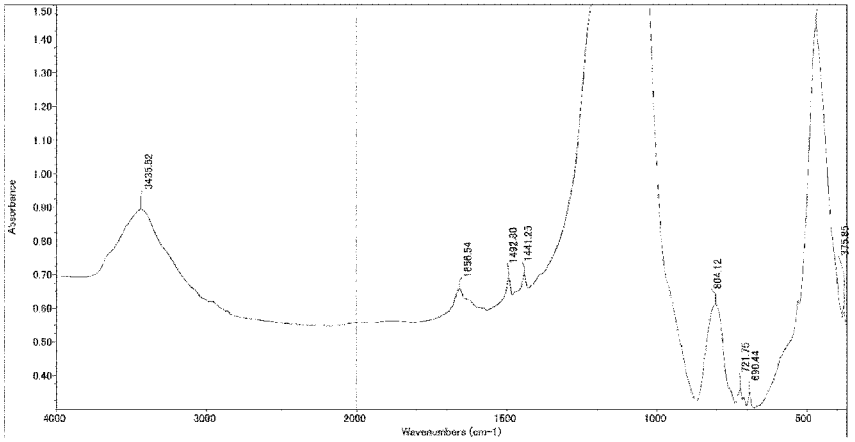
(54) **Title:** IMMOBILIZED QUATERNARY PHOSPHONIUM SALT HAVING PHENOL DOMAIN, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND CYCLIC CARBONATE PRODUCTION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称： フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩およびその製造方法、並びにこれを用いた環状カーボネートの製造方法



(1)

[図1]



(57) **Abstract:** This immobilized quaternary phosphonium salt having a phenol domain is formed of at least an inorganic carrier and a quaternary phosphonium silane that is represented by general formula (1) and that has a phenol domain. A silicon atom of the quaternary phosphonium silane having a phenol domain is immobilized to the inorganic

[続葉有]

央区銀座二丁目１６番１２号 銀座大塚ビル２階 Tokyo (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, 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)）

carrier via a covalent bond with an oxygen atom existing on the surface of the inorganic carrier. The immobilized quaternary phosphonium salt having a phenol domain enables production of a cyclic carbonate compound at an excellent yield under a mild condition such as at ordinary pressure and/or room temperature, and can be easily recovered and recycled after reaction. (R^1 and R^2 each represent a monovalent hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, R^3 represents a divalent hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, R^4-R^6 each represent a monovalent hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, n represents an integer of 0-2, and X represents a halogen atom.)

(57) 要約：下記一般式（１）で示されるフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランおよび無機担体から少なくとも構成され、前記フェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランのケイ素原子が、前記無機担体の表面に存在する酸素原子との共有結合を介して前記無機担体に固定化されているフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩は、常圧および／または室温のような温和な条件下で、環状カーボネート化合物を良好な収率で製造でき、しかも反応後に容易に回収再利用できる。 （R^1およびR^2は、炭素数１～１０の１価炭化水素基、R^3は、炭素数１～１０の２価炭化水素基を表し、R^4～R^6は、炭素数１～１０の１価炭化水素基を表し、ｎは、０～２の整数を表し、Ｘは、ハロゲン原子を表す。）

明　細　書

発明の名称 ：

フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩およびその製造方法、並びにこれを用いた環状カーボネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩およびその製造方法、並びにこれを用いた環状カーボネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートに代表される環状カーボネート化合物は、その高い誘電率、誘導化の容易さおよび低毒性等の優れた性質から、例えば、リチウム二次電池用電解液溶媒、ポリカーボネートやポリヒドロキシウレタンのようなプラスチックの原料および樹脂可塑剤として有用である。

[0003] 環状カーボネート化合物を製造する方法の一つとして、触媒存在下、エポキシドと二酸化炭素を環化付加させる反応が挙げられる。本方法は、二酸化炭素を固定化して有用な化合物へと変換することができるため、社会的に要請が強いカーボンニュートラルの観点から、重要な二酸化炭素の活用法である。

上記エポキシドと二酸化炭素との環化付加反応では、四級アンモニウム塩やアルカリ金属塩等の均一系触媒が、従来触媒として用いられてきた。

[0004] 一方で、固定化触媒は、濾過等により生成物と容易に分離できる点、回収再利用が可能である点、連続合成に適用可能である点等、均一系触媒には無い利点を有することから有用である。具体的には、固定化触媒を使用することにより、触媒除去工程の簡略化、生産性や原子効率の向上、および反応や洗浄に用いられる溶媒や触媒残渣等の廃棄物の低減が可能となる。このような利点から、近年エポキシドと二酸化炭素との環化付加反応においても、精力的に固定化触媒の適用が検討されている。

[0005] 固定化触媒の先駆的な例として、シリカゲルに固定化した臭化ホスホニウム塩触媒が知られている。例えば、特許文献１では、シリカゲルに固定化した臭化アルキルトリアリールホスホニウム塩を触媒とし、１０気圧、９０℃の条件下で、エポキシドと二酸化炭素から環状カーボネート化合物を製造している。特許文献１の触媒は、反応終了後に濾過により容易に回収でき、著しい触媒活性の低下を伴うことなく再利用が可能である。また、特許文献２では、シリカゲルに固定化した臭化テトラアルキルホスホニウム塩を触媒とし、触媒を充填した反応器に、エポキシドと二酸化炭素を７０気圧、１００℃の条件下で供給し、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートを連続的に製造している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００８－２９６０６６号公報

特許文献2：国際公開第２０１５／００８８５４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] シリカゲルに固定化した臭化ホスホニウム塩触媒を用いることにより、上記固定化触媒の利点による効率化が図られたが、これらの方法は過酷な反応条件を要する点で課題がある。例えば、特許文献１および２の固定化触媒の場合、その触媒活性の低さゆえに高収率で環状カーボネート化合物を製造するためには、上記のように１０気圧、９０℃または７０気圧、１００℃もの高圧かつ高温での反応が必要である。このように、高圧かつ高温の反応条件を要する方法は、大過剰量の二酸化炭素を使用する必要があるのみならず、加熱による多大なエネルギーコストが生じるため、持続可能な生産の観点において課題がある。加えて、特許文献２では、触媒が反応中に不活性化されやすいため、これを抑制するために２－ブロモエタノール等の臭化アルキルを別途添加する必要があり、原子効率の観点からも望ましいものではない。

[0008] したがって、エポキシドと二酸化炭素から環状カーボネート化合物を製造するにあたって、常圧および／または室温のような温和な反応条件下で、添加剤を添加することなく円滑に反応を促進することができる高活性な固定化触媒の開発が強く求められている。

[0009] 本発明は、上記事情を鑑みなされたものであり、常圧および／または室温のような温和な条件下で、環状カーボネート化合物を良好な収率で製造でき、しかも反応後に容易に回収再利用できる無機担体に固定化されたフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩およびその製造方法並びにこの固定化第四級ホスホニウム塩を用いた環状カーボネート化合物の製造方法を提供することを目的とする。

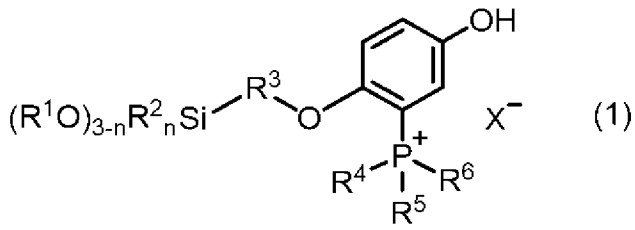
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、エポキシドと二酸化炭素との環化付加反応において、第四級ホスホニウム塩にフェノール構造を有するリンカー部分を導入したフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩を触媒として用いることにより、常圧（０．０９～０．１１ＭＰａ）および／または室温（１～３０℃）のような温和な反応条件下で、対応する環状カーボネート化合物を高収率、高純度で製造できる上、当該固定化亜鉛錯体触媒が、反応終了後に容易に回収再利用できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、

１． 下記一般式（１）で示されるフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランおよび無機担体から少なくとも構成され、前記フェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランのケイ素原子が、前記無機担体の表面に存在する酸素原子との共有結合を介して前記無機担体に固定化されているフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩、

[化1]

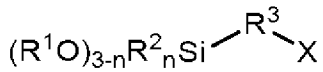


(1)

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して置換または非置換の炭素数１～１０の１価炭化水素基を表し、R^3は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、非置換の炭素数１～１０の２価炭化水素基を表し、R^4～R^6は、それぞれ独立して置換または非置換の炭素数１～１０の１価炭化水素基を表し、ｎは、０～２の整数を表し、Ｘは、ハロゲン原子を表す。）

２．　下記一般式（２）

[化2]

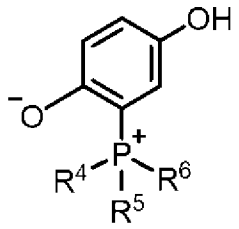


(2)

（式中、R^1～R^3、Ｘおよびｎは、前記と同じ意味を表す。）

で示されるハロアルキルアルコキシシラン化合物と、下記一般式（３）

[化3]

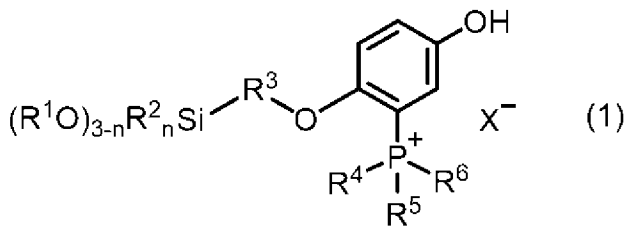


(3)

（式中、R^4～R^6は、前記と同じ意味を表す。）

で示されるホスファベタイン化合物を反応させて、下記一般式（１）

[化4]



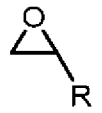
(1)

（式中、R^1～R^6、Ｘおよびｎは、前記と同じ意味を表す。）

で示されるフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランを形成した後、得られたフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランと無機担体を混合して、前記フェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランのケイ素原子と前記無機担体の表面に存在する酸素原子の間に共有結合を形成させ、前記第四級ホスホニウムシランを前記無機担体に固定化する１のフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩の製造方法、

３．　下記一般式（４）

[化5]


(4)

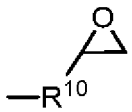
［式中、Ｒは、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換もしくは非置換の炭素数１～１８の１価炭化水素基、下記一般式（５）で示される基または一般式（６）で示される基を表す。

[化6]

$$—R^7—SiR^8_m(OR^9)_{3-m} \qquad (5)$$

（式中、R^7は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、非置換の炭素数１～１０の２価炭化水素基を表し、R^8およびR^9は、それぞれ独立して置換または非置換の炭素数１～１０の１価炭化水素基を表し、ｍは、０～３の整数を表す。）

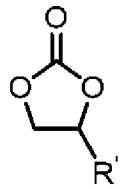
[化7]


(6)

（式中、R^{10}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換または非置換の炭素数１～２０の２価炭化水素基を表す。）］

で示されるエポキシドと二酸化炭素とを、触媒の存在下で環化付加反応させる、下記一般式（７）

[化8]



(7)

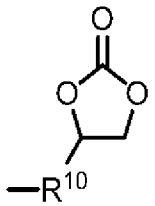
［式中、R’は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換または非置換の炭素数１～１８の１価炭化水素基、下記一般式（５）で示される基または一般式（８）で示される基を表す。

[化9]

$$—R^{7}—SiR^{8}_{m}(OR^{9})_{3-m} \qquad (5)$$

（式中、R^{7}～R^{9}およびｍは、前記と同じ意味を表す。）

[化10]



(8)

（式中、R^{10}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換または非置換の炭素数１～２０の２価炭化水素基を表す。）］

で示される環状カーボネート化合物の製造方法において、

前記触媒として１のフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩を用いる環状カーボネート化合物の製造方法

を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩を得ることができる。また、このフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩を触媒として用いると、常圧および／または室温のような温和な条件下で、環状カーボネート化合物を高収率、高純度で製造できる。さらに、触媒として用いた無機担体に固定化したフェノール部位を有する第四級ホス

ホニウム塩は、反応終了後に容易に回収して再利用できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例１で得られたフェノール部位を有する第四級ホスホニウム塩のＩＲスペクトルである。

[図2]固定化前の（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミドのＩＲスペクトルである。

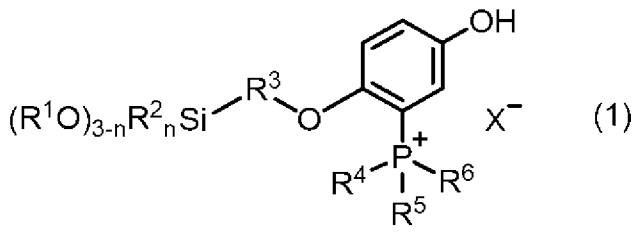
[図3]実施例２－６で得られた４，４’－［（２，２－ジメチル－１，３－プロパンジイル）ビス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係るフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩は、下記一般式（１）で示されるフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシラン化合物（以下、「化合物（１）」という。）および無機担体から少なくとも構成され、化合物（１）のケイ素原子が、前記無機担体表面の酸素原子と共有結合を介して無機担体に固定化されたフェノール部位を有する第四級ホスホニウム塩である。

[0015] [化11]



[0016] 上記一般式（１）において、R^{1}およびR^{2}は、それぞれ独立して置換または非置換の炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～５、より好ましくは炭素数１～３の１価炭化水素基を表す。

R^{1}およびR^{2}の１価炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル

、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル基等の直鎖状のアルキル基；イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、イソヘキシル、イソヘプチル、イソオクチル、ｔｅｒｔ－オクチル基等の分岐鎖状のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル基等の環状のアルキル基；ビニル、アリル、１－プロペニル、ブテニル、メタリル（２－メチル－２－プロペニル）基等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル基等のアリール基；ベンジル、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

[0017] これらの中でも、R^1およびR^2としては、置換または非置換の直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数１～５のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基が好ましく、特に原料の入手容易性の観点から、非置換の炭素数１～３の直鎖状アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基がより一層好ましい。

なお、これらの１価炭化水素基の水素原子の一部または全部は、その他の置換基で置換されていてもよく、この置換基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等の炭素数１～３のアルコキシ基；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；フェニル、トリル基等の炭素数６～１０のアリール基；ベンジル、フェネチル基等の炭素数７～１０のアラルキル基；シアノ基、アミノ基、エステル基、エーテル基、カルボニル基、アシル基、スルフィド基等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることもできる。これらの置換基の置換位置は特に限定されず、置換基数も限定されない。

[0018] 上記一般式（１）において、R^3は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、非置換の炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～８、より好ましくは炭素数１～５、より一層好ましくは炭素数１～３の２価炭化水素基を表す。

R^3の２価炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、イソブチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、シクロ

ヘキシレン、メチレンシクロヘキシレン基等のアルキレン基；ブチニレン、プロペニレン、ブテニレン、ヘキセニレン、オクテニレン基等のアルケニレン基；フェニレン基等のアリーレン基；メチレンフェニレン、メチレンフェニレンメチレン基等のアラルキレン基が例示される。

これらの中でも、R^3としては、非置換の炭素数１～８の直鎖状のアルキレン基が好ましく、特に原料の入手容易性の観点から、メチレン基、トリメチレン基、オクタメチレン基がより好ましい。

なお、これらの２価炭化水素基は、その分子鎖中に、エーテル基、カルボニル基、アミノ基、スルフィド基等のようにヘテロ原子が１種または２種以上が介在していてもよい。

[0019] 上記一般式（１）において、R^4～R^6は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～８、より好ましくは炭素数１～６の１価炭化水素基を表す。

R^4～R^6の１価炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル基等の直鎖状のアルキル基；イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、テキシル（１，１，２－トリメチルプロピル）、２－エチルヘキシル基等の分岐鎖状のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル基等の環状のアルキル基；ビニル、アリル、１－プロペニル基等のアルケニル基；フェニル、トリル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられ、これらの中でも、原料の入手容易性の観点から、メチル、ｎ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、シクロヘキシル、フェニル、トリル基が好ましい。

[0020] 上記一般式（１）において、Ｘは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子を表し、原料の入手容易性という観点から、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、触媒活性と安定性の両立という観点から、特に臭素が好ましい。

[0021] 化合物（１）の具体例としては、（２－［（トリメトキシシリル）メトキ

シ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリメトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［（トリメトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリメトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、２－［（トリエトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリエトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリエトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［（トリエトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリエトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリエトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド等の（２－［（トリアルコキシシリル）アルコキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリアリールホスホニウムブロミド；（２－［（ジメトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジメトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジメトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［（ジメトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジメトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（

２－［８－（ジメトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、２－［（ジエトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジエトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジエトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［（ジエトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジエトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジエトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド等の（２－［（ジアルコキシアルキルシリル）アルコキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリアリールホスホニウムブロミド；（２－［（メトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（メトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［８－（メトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［（メトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（メトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（メトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、２－［（エトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（エトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［８－（エトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［（エトキシジメチル

シリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（エトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（エトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｐ－トリル）ホスホニウムブロミド等の（２－［（アルコキシジアルキルシリル）アルコキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリアリールホスホニウムブロミド；（２－［（トリメトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリメトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、２－［（トリメトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリメトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（トリメトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリメトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（トリメトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリメトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［（トリエトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリエトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロ

キシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリエトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、２－［（トリエトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリエトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリエトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（トリエトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリエトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリエトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド，２－［（トリエトキシシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリエトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド、（２－［８－（トリエトキシシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド等の（２－［（トリアルコキシシリル）アルコキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリアルキルホスホニウムブロミド；（２－［（ジメトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジメトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジメトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、２－［（ジメトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジメトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジメトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウ

ムブロミド、２－［（ジメトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジメトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジメトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（ジメトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジメトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジメトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［（ジエトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジエトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジエトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、２－［（ジエトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジエトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジエトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（ジエトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジエトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジエトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（ジエトキシメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジエトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒ

ドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド、（２－［８－（ジエトキシメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド等の（２－［（ジアルコキシアルキルシリル）アルコキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリアルキルホスホニウムブロミド；（２－［（メトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［３－（メトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［８－（メトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、２－［（メトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（メトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（メトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（メトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（メトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（メトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（メトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（メトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（メトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（シクロヘキシル）ホスホニウムブロミド、（２－［（エトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［３－（エトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－［８－（エトキシジメチルシリル）オ

クトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリメチルホスホニウムブロミド、２－［（エトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（エトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（エトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロミド、２－［（エトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［３－（エトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド、（２－［８－（エトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウムブロミド，２－［（エトキシジメチルシリル）メトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド、（２－［３－（エトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド、（２－［８－（エトキシジメチルシリル）オクトキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリシクロヘキシルホスホニウムブロミド等の（２－［（アルコキシジアルキルシリル）アルコキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリアルキルホスホニウムブロミド等が挙げられる。

[0022] これらの中でも、原料の入手容易性の観点から、（２－［３－（トリアルコキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジアルコキシアルキルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（アルコキシジアルキルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミドが好ましく、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（トリエトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［

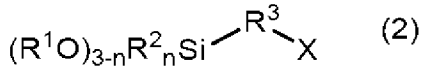
３－（ジメトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（ジエトキシメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（メトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２－［３－（エトキシジメチルシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミドがより一層好ましい。

[0023] 本発明で用いる無機担体としては、シリカゲル、メソポーラスシリカ、アルミナ、ゼオライト、チタニア、セリア、ジルコニア、マグネタイト等のその表面に水酸基を有する材料であればいずれでもよく、原料の入手性という観点から、シリカゲル、メソポーラスシリカ、アルミナ、ゼオライトが好ましい。

[0024] 次に、フェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランの製造方法について説明する。

本発明に係るフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩は、下記一般式（２）で示されるハロアルキルアルコキシシラン化合物（以下、「化合物（２）」という。）と、下記一般式（３）で示されるホスファベタイン化合物（以下、「化合物（３）」を、必要に応じて用いられる有機溶媒の存在下で反応させて、化合物（１）のフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランを形成した後、得られたフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランと無機担体を混合して、フェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランのケイ素原子と無機担体表面の酸素原子の間に共有結合を形成させ、フェノール部位を有する第四級ホスホニウム塩を無機担体に固定化することにより得られる。

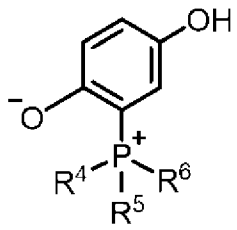
[0025] [化12]



(2)

（式中、R^1～R^3、Ｘおよびｎは、上記と同じ意味を表す。）

[0026] [化13]



(3)

（式中、R^4～R^6は、上記と同じ意味を表す。）

[0027] 化合物（２）の具体例としては、（ブロモメチル）トリメトキシシラン、（３－ブロモプロピル）トリメトキシシラン、（８－ブロモオクチル）トリメトキシシラン、（ブロモメチル）トリエトキシシラン、（３－ブロモプロピル）トリエトキシシラン、（８－ブロモオクチル）トリエトキシシラン等の（ブロモアルキル）トリアルコキシシラン；（ブロモメチル）ジメトキシメチルシラン、（３－ブロモプロピル）ジメトキシメチルシラン、（８－ブロモオクチル）ジメトキシメチルシラン、（ブロモメチル）ジエトキシメチルシラン、（３－ブロモプロピル）ジエトキシメチルシラン、（８－ブロモオクチル）ジエトキシメチルシラン等の（ブロモアルキル）ジアルコキシアルキルシラン；（ブロモメチル）メトキシジメチルシラン、（３－ブロモプロピル）メトキシジメチルシラン、（８－ブロモオクチル）メトキシジメチルシラン、（ブロモメチル）エトキシジメチルシラン、（３－ブロモプロピル）エトキシジメチルシラン、（８－ブロモオクチル）エトキシジメチルシラン等の（ブロモアルキル）アルコキシジアルキルシラン等が挙げられる。

[0028] これらの中でも、原料の入手容易性の観点から、（３－ブロモプロピル）アルコキシシランが好ましく、（３－ブロモプロピル）トリメトキシシラン、（３－ブロモプロピル）トリエトキシシラン、（３－ブロモプロピル）ジメトキシメチルシラン、（３－ブロモプロピル）ジエトキシメチルシラン、（３－ブロモプロピル）メトキシジメチルシラン、（３－ブロモプロピル）エトキシジメチルシランが、より一層好ましい。

なお、化合物（２）は、市販されているものを用いてもよいし、製造してもよい。製造する場合、従来公知の方法に従えばよく、例えば、ハロゲン化

アルケニル化合物とヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応させる方法等によって得ることができる。

[0029] 上記反応において、化合物（２）の使用量は特に限定されないが、化合物（３）１モルに対して、好ましくは０．９～１．１モル、より好ましくは０．９５～１．０５モルの範囲である。

[0030] 化合物（３）の具体例としては、４－ヒドロキシ－２－（トリメチルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－（トリエチルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｎ－プロピル）ホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｉｓｏ－プロピル）ホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｎ－ブチル）ホスホニウム）］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－（トリシクロペンチルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－（トリヘキシルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－（トリシクロヘキシルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－（トリオクチルホスホニウム）フェノラート等の４－ヒドロキシ－２－（トリアルキルホスホニウム）フェノラート；４－ヒドロキシ－２－（トリフェニルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｐ－トリル）ホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｍ－トリル）ホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｏ－トリル）ホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｐ－メトキシフェニル）ホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｏ－メトキシフェニル）ホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［トリ（ｐ－フルオロフェニル）ホスホニウム］フェノラート等の４－ヒドロキシ－２－（トリアリールホスホニウム）フェノラート；４－ヒドロキシ－２－（メチルジフェニルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－（エチルジフェニルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［（ｎ－プロピル）ジフェニルホスホニウム］フェノラート，４－ヒドロキシ－２－［（ｉｓ

ｏ－プロピル）ジフェニルホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－（シクロヘキシルジフェニルホスホニウム）フェノラート等の４－ヒドロキシ－２－［アルキルジアリールホスホニウム］フェノラート；４－ヒドロキシ－２－（ジエチルフェニルホスホニウム）フェノラート、４－ヒドロキシ－２－［ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニルホスホニウム］フェノラート、４－ヒドロキシ－２－（ジシクロヘキシルフェニルホスホニウム）フェノラート等の４－ヒドロキシ－２－（ジアルキルアリールホスホニウム）フェノラート等が挙げられる。

[0031] これらの中でも、原料の入手容易性の観点から、４－ヒドロキシ－２－（トリアリールホスホニウム）フェノラートが好ましく、４－ヒドロキシ－２－（トリフェニルホスホニウム）フェノラートがより一層好ましい。

なお、化合物（３）は、市販されているものを用いてもよいし、製造してもよい。製造する場合、従来公知の方法に従えばよく、例えば、三置換ホスフィン化合物と１，４－ベンゾキノンを付加反応させる方法等によって得ることができる。

[0032] 上記化合物（１）の形成工程において、必要に応じて用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、４－メチルテトラヒドロピラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；アセトニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、１種を単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。

溶媒を用いる場合、その量は特に限定されないが、化合物（２）１モルに対して、好ましくは０．１～１０．０リットル、より好ましくは０．５～２．０リットルの範囲である。

[0033] 反応時の圧力に制限はないが、常圧で行うことが好ましい。

反応温度は特に限定されないが、好ましくは２０～１５０℃、より好まし

くは５０～１００℃であり、反応時間も特に限定されないが、好ましくは１～４０時間、より好ましくは１～１０時間である。

また、反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0034] 上記化合物（１）の溶液と無機担体を混合して、フェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランのケイ素原子と無機担体表面の酸素原子の間に共有結合を形成させ、フェノール部位を有する第四級ホスホニウム塩を無機担体に固定化する固定化工程でも溶媒を用いることができ、その溶媒としては、上記化合物（１）の形成工程において用いられる溶媒と同様の溶媒が挙げられる。

固定化工程で溶媒を用いる場合、その量は特に限定されないが、化合物（２）１モルに対して、好ましくは１．０～５０．０リットル、より好ましく５．０～２０．０リットルの範囲である。

[0035] 上記固定化工程において、用いられる無機担体の使用量は特に限定されないが、高担持量の方が触媒活性に優れるという観点から、化合物（１）のケイ素原子１モルに対して、好ましくは０．５～１０．０ｋｇ（２．０ｍｍｏｌ／ｇ～０．１ｍｍｏｌ／ｇに相当）、より好ましくは０．５～５．０ｋｇ（２．０ｍｍｏｌ／ｇ～０．２ｍｍｏｌ／ｇに相当）の範囲である。

[0036] 固定化工程において、圧力に制限はないが、常圧で行うことが好ましい。

反応温度は特に限定されないが、好ましくは２０～１５０℃、より好ましくは５０～１２０℃であり、反応時間も特に限定されないが、好ましくは１～４０時間、より好ましくは１～１０時間である。

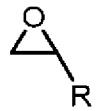
また、反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0037] 本発明の製造方法によって得られたフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩は、その目的品質に応じて、濾過、洗浄、減圧乾燥等の精製法によって、さらに精製して使用することもできる。高純度のフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩を得るためには、濾過、洗浄、減圧

乾燥による精製が特に好ましい。

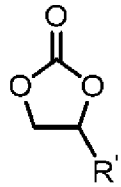
[0038] 次に、得られたフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランを触媒として、下記一般式（４）で示されるエポキシド（以下、「化合物（４）」という。）と二酸化炭素とを環化付加反応させて、下記一般式（７）で示される環状カーボネート化合物（以下、「化合物（７）」という。）を製造する方法について説明する。

[0039] [化14]



(4)

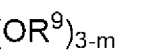
[0040] [化15]



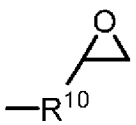
(7)

[0041] 上記一般式（４）において、Ｒは、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換もしくは非置換の炭素数１～１８、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５の１価炭化水素基、下記一般式（５）で示される基、または下記一般式（６）で示される基を表す。

[0042] [化16]



(5)



(6)

[0043] 上記一般式（４）において、Ｒの１価炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル、ｎ－ドデシル、ｎ－トリデシル、ｎ－テトラデシル、ｎ－ペンタデシル、ｎ－ヘキサデシル、ｎ－ヘプタデシル、ｎ－オクタデシル基等の直鎖状のアルキル基；イソプ

ロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、イソヘキシル、イソヘプチル、イソオクチル、ｔｅｒｔ－オクチル、イソノニル、イソデシル基等の分岐鎖状のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル基等の環状のアルキル基；ビニル、アリル、１－プロペニル、メタリル（２－メチル－２－プロペニル）、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル基等のアリール基；ベンジル、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

これらの中でも、置換または非置換の炭素数１～１０の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基が好ましく、特に原料の入手容易性の観点から、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～９のアリール基が好ましく、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基がより一層好ましい。

[0044] なお、これらの１価炭化水素基の水素原子の一部または全部は、その他の置換基で置換されていてもよく、この置換基としては、R^1およびR^2と同様の置換基が挙げられる。

これらの中でも、その他の置換基としては、特に原料の入手容易性の観点から、炭素数１～３のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、フェニル基がより一層好ましい。

なお、これらの１価炭化水素基は、その分子鎖中に、エーテル基、カルボニル基、アミノ基、スルフィド基等のようにヘテロ原子が１種または２種以上が介在していてもよい。

[0045] 上記一般式（５）において、R^7は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、非置換の炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～８、より好ましくは炭素数１～５の２価炭化水素基を表す。R^7の２価炭化水素基としては、R^3と同様の置換基が挙げられる。

これらの中でも、R^7としては、非置換の炭素数３～１０の直鎖状のエーテル基を含むアルキレン基が好ましく、特に原料の入手容易性の観点から、３－メチレンオキシトリメチレン基、８－メチレンオキシオクタメチレン基が

より好ましい。

R^8およびR^9は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～５、より好ましくは炭素数１～３の１価炭化水素基を表す。R^8およびR^9の１価炭化水素基としては、R^1およびR^2と同様の置換基が挙げられる。

これらの中でも、R^8およびR^9としては、非置換の炭素数１～３の直鎖状アルキル基、アルケニル基がより好ましく、特に原料の入手容易性の観点から、メチル基、エチル基がより一層好ましい。

また、ｍは、０～３の整数である。

[0046] 上記一般式（６）において、R^{10}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換または非置換の炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５の２価炭化水素基を表す。

R^{10}の２価炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、イソブチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、オクタデカメチレン、シクロヘキシレン、ネオペンチレン、メチレンシクロヘキシレン基等のアルキレン基；ブチニレン、プロペニレン、ブテニレン、ヘキセニレン、オクテニレン基等のアルケニレン基；フェニレン基等のアリーレン基；メチレンフェニレン、メチレンフェニレンメチレン基等のアラルキレン基等が挙げられる。

また、R^{10}の２価炭化水素基は、その分子鎖中に、エーテル基、カルボニル基、アミノ基、スルフィド基等のようなヘテロ原子が１種または２種以上が介在していてもよく、その具体例としては、メチレンオキシジメチレンオキシメチレン基、メチレンオキシテトラメチレンオキシメチレン基等のオキシアルキレン基等が挙げられる。

これらの中でも、R^{10}としては、エーテル基を含有していてもよい、非置換の炭素数２～１０のアルキレン基が好ましく、特に原料の入手容易性の観点から、エチレン基、テトラメチレン基、メチレンオキシジメチレンオキシメ

チレン基、メチレンオキシテトラメチレンオキシメチレン基がより好ましい。

[0047] なお、これらの２価炭化水素基の水素原子の一部または全部は、その他の置換基で置換されていてもよく、この置換基としては、R^1およびR^2と同様の置換基が挙げられる。これらの中でも、その他の置換基としては、特に原料の入手容易性の観点から、炭素数１～３のアルコキシ基、フェニル基、フッ素原子がより一層好ましい。

[0048] 化合物（４）の具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、１，２－エポキシブタン、１，２－エポキシヘキサン、１，２－エポキシオクタン、１，２－エポキシドデカン等の脂肪族エポキシド；スチレンオキシド等の芳香族エポキシド；アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル；３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、３－グリシジルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、３－グリシジルオキシプロピルエトキシジメチルシラン、８－グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン、８－グリシジルオキシオクチルジメトキシメチルシラン、８－グリシジルオキシオクチルメトキシジメチルシラン、８－グリシジルオキシオクチルトリエトキシシラン、８－グリシジルオキシオクチルジエトキシメチルシラン、８－グリシジルオキシオクチルエトキシジメチルシラン等のシリル基含有エポキシド；５－ヘキサジエンジエポキシド、１，７－オクタジエンジエポキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、２，２’－ビス（４－グリシジルオキシフェニル）プロパン、レゾルシノールジグリシジルエーテル等の二官能性エポキシド等が挙げられる。

なお、化合物（４）は、市販されているものを用いてもよいし、製造して

もよい。製造する場合、従来公知の方法に従えばよく、例えば、アルコールとエピクロロヒドリンを塩基存在下で置換反応させる方法等によって得ることができる。

[0049] 上記環化付加反応で用いられる二酸化炭素の使用量は特に限定されないが、排ガス量の低減という観点から、化合物（４）１モルに対して、好ましくは１．０～１０．０モル、より好ましくは１．１～３．０モルの範囲である。

また、二酸化炭素の圧力に制限はないが、好ましくは０．０９～１０．０ＭＰａ、加圧に耐えうる反応設備を要しないという観点から、より好ましくは０．０９～０．１１ＭＰａの範囲である。

[0050] 上記環化付加反応で用いられるフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランの使用量は特に限定されないが、化合物（４）１モルに対して、好ましくは０．００１～０．１モル、より好ましくは０．０１～０．０５モルの範囲である。

[0051] 上記環化付加反応は、エネルギーコスト低減という観点から、室温（１～３０℃）で、好ましくは１０～３０℃で実施することが好ましい。なお、反応時間の短縮を目的に加熱してもよく、その場合の反応温度は、好ましくは４０～１００℃、より好ましくは４０～７０℃である。

また、反応時間は特に限定されないが、好ましくは１～４０時間、より好ましくは１～２０時間である。

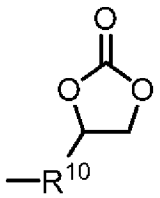
[0052] なお、上記環化付加反応は環境調和性の観点から、無溶媒で実施することが好ましいが、必要に応じて溶媒を用いることもできる。用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、４－メチルテトラヒドロピラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；アセトニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素系溶媒等が例示される。これらの溶媒は１種を単

独で使用してもよく、２種以上を混合してもよい。

[0053] 上記一般式（７）において、Ｒ’は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換もしくは非置換の炭素数１～１８の１価炭化水素基、下記一般式（５）で示される基、または下記一般式（８）で示される基を表す。

[0054] [化17]

$$—R^{7}—SiR^{8}_{m}(OR^{9})_{3-m} \qquad (5)$$



(8)

（式中、R^{7}～R^{10}およびｍは、上記と同じ意味を表す。）

[0055] 上記一般式（７）において、Ｒ’の１価炭化水素基は、Ｒがヘテロ原子を含んでいてもよい、炭素数１～１８の置換または非置換の１価炭化水素基である場合と同様の置換基である。

[0056] 化合物（７）の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、４－エチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－ブチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－ヘキシル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－オクチル－１，３－ジオキソラン－２－オン等の脂肪族環状カーボネート；４－フェニル－１，３－ジオキソラン－２－オン等の芳香族環状カーボネート；４－［（２－プロペン－１－イルオキシ）メチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－（ブトキシメチル）－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－（ベンジルオキシメチル）－１，３－ジオキソラン－２－オン等のアルコキシメチル環状カーボネート；４－［（３－トリメトキシシリル）プロポキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（３－ジメトキシメチルシリル）プロポキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（３－メトキシジメチルシリル）プロポキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（３－トリエトキシシリル）プロポキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（３－ジエト

キシメチルシリル）プロポキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（３－エトキシジメチルシリル）プロポキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（８－トリメトキシシリル）オクトキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（８－ジメトキシメチルシリル）オクトキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（８－メトキシジメチルシリル）オクトキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（８－トリエトキシシリル）オクトキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（８－ジエトキシメチルシリル）オクトキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－［（８－エトキシジメチルシリル）オクトキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オン等のシリル基含有環状カーボネート；４，４’－（１，２－エタンジイル）ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）、４，４’－（１，４－ブタンジイル）ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）、４，４’－［（１，２－エタンジイルビス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）、４，４’－［（１，４－ブタンジイルビス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）、４，４’－［（１，６－ヘキサンジイルビス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）、４，４’－［（２，２－ジメチル－１，３－プロパンジイル）ビス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）、４，４’－［（１－メチルエチリデン）ビス（４，１－フェニレンオキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）、４，４’－［１，３－フェニレンビス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）等の二官能性環状カーボネート等が挙げられる。

[0057] 本発明の製造方法によって得られる環状カーボネート化合物は、その目的品質に応じて、蒸留、濾過、洗浄、カラム分離等の各種精製法によって、さらに精製して使用することもできる。高純度にするためには、蒸留による精製が特に好ましい。

実施例

[0058] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、反応率は、ガスクロマトグラフィーもしくは^{1}Ｈ－ＮＭＲにより分析して原料のエポキシドと生成物の環状カーボネートとの面積比％とした。

また、環状カーボネートの純度は、以下のガスクロマトグラフィーの測定条件より測定した値である。

［ガスクロマトグラフィーの測定条件］

ガスクロマトグラフ：ＧＣ－２０１４（（株）島津製作所製）

パックドカラム：ＳｉｌｉｃｏｎｅＳＥ－３０（ジーエルサイエンス（株）製）

検出器：ＴＣＤ

検出器温度：３００℃

注入口温度：３００℃

昇温プログラム：７０℃（０分）→１０℃／分→３００℃（１０分）

キャリアガス：ヘリウム（５０ｍｌ／分）

注入量：１μｌ

[0059] ［１］フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩の製造

［実施例１］

撹拌機、還流器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコの内部を窒素で置換し、還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、４－ヒドロキシ－２－（トリフェニルホスホニウム）フェノラート３７．０ｇ（１００．０ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１００ｍＬを仕込み、８０℃で撹拌した。内温を７５～８５℃になるように温度を調節しながら、（３－ブロモプロピル）トリメトキシシラン２４．３ｇ（１００ｍｍｏｌ）を滴下した後、８０℃で２時間撹拌することにより、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミドを主成分とする反応混合物を得た。

得られた反応混合物をトルエン２２０ｍＬで希釈した後、１２０℃／３０Ｐａで２時間乾燥させたシリカゲル２００．０ｇ（商品名：ワコーゲル（登録商標）Ｃ－２００、富士フイルム和光純薬（株）製）に加え、８０℃で３時間撹拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、０．２μｍの孔径のＰＴＦＥ膜（０．３ＭＰａの圧力）を通じて濾過を行い、回収したシリカゲルをアセトン１４０ｍＬとメタノール６０ｍＬの混合液で３回洗浄して、処理シリカゲルを得た。この処理シリカゲルを８０℃／３０Ｐａで２時間乾燥することにより、フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩を２３６．０ｇ得た。

[0060] 得られたフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩には、炭素分が８．２６質量％含まれることが元素分析により確認された。また、フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩に含まれるリンの含有量を蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ）で測定したところ、０．６５質量％であった。さらに、フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩に含まれる臭素の含有量を電位差滴定法で測定したところ、１．８２質量％であった。これらの分析結果から、フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩におけるリン原子の担持量は０．２１ｍｍｏｌ／ｇであり、臭素原子の担持量は０．２３ｍｍｏｌ／ｇであることが示された。

[0061] 得られたフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩のＩＲスペクトルを測定した。その結果を図１に示す。

また、実施例１と同じ方法で合成した（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミドのＩＲスペクトルを測定した。その結果を図２に示す。

図１および図２に示されるように、フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩では、１４４１、１４９２、１６５６ｃｍ$^{-1}$に特徴的なピークが観測され、（２－［３－（トリメトキシシリル）プロポキシ］－５－ヒドロキシフェニル）トリフェニルホスホニウムブロミドでは、それらに対応するピークがそれぞれ１４３７、１４９０、１６６８ｃｍ$^{-1}$に観測されることが

わかる。これらの結果から、シリカゲルに第四級ホスホニウム部位が固定化されていることが示唆された。

[0062] ［２］環状カーボネート化合物の製造

［実施例２－１］

撹拌機、還流器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコの内部を窒素で置換し、還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、実施例１で合成したフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩３７．０ｇ（Ｐ：７．８ｍｍｏｌ）、アリルグリシジルエーテル５７．１ｇ（５００ｍｍｏｌ）を仕込み撹拌した。次いで、内温が２７℃になるように温度を調節しながら、常圧で二酸化炭素を２８ｍＬ／ｍｉｎ（２０時間の供給で１５００ｍｍｏｌ）の速度で反応液中にバブリングしながら２０時間撹拌した。

少量の反応混合物をサンプリングし、反応率をガスクロマトグラフィーで算出したところ、アリルグリシジルエーテルから４－［（２－プロペン－１－イルオキシ）メチル］－１，３－ジオキソラン－２－オンへの反応率は、７０．１％であった。反応混合物を０．２μｍの孔径のＰＴＦＥ膜（０．３ＭＰａの圧力）を通じて濾過を行った後、回収したシリカゲルをトルエン３７ｍＬで３回洗浄した。得られた濾液を０．２ｋＰａで蒸留することにより、４－［（２－プロペン－１－イルオキシ）メチル］－１，３－ジオキソラン－２－オンを単離収率６４．０％、純度９９．９％以上で得た。

[0063] ［実施例２－２］

撹拌機、還流器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコの内部を窒素で置換し、還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、実施例１で合成したフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩４７．６ｇ（Ｐ：１０．０ｍｍｏｌ）、プロピレンオキシド２９．０ｇ（５００ｍｍｏｌ）およびトルエン５０ｍＬを仕込み撹拌した。次いで、内温が２５℃になるように温度を調節しながら、常圧で二酸化炭素を２８ｍＬ／ｍｉｎ（２０時間の供給で１５００ｍｍｏｌ）の速度

で反応液中にバブリングしながら２０時間撹拌した。

少量の反応混合物をサンプリングし、反応率をガスクロマトグラフィーで算出したところ、プロピレンオキシドからプロピレンカーボネートへの反応率は９９．６％であった。反応混合物を０．２μｍの孔径のＰＴＦＥ膜（０．３ＭＰａの圧力）を通じて濾過を行った後、回収したシリカゲルをトルエン５０ｍＬで３回洗浄した。得られた濾液を１．２ｋＰａで蒸留することにより、プロピレンカーボネートを単離収率７９．４％、純度９９．４％で得た。

[0064] ［実施例２－３］

撹拌機、還流器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコの内部を窒素で置換し、還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、実施例１で合成したフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩２５．０ｇ（Ｐ：５．３ｍｍｏｌ）とブチルグリシジルエーテル５０．０ｇ（３８４ｍｍｏｌ）を仕込み撹拌した。次いで、内温が７０℃になるように温度を調節しながら、常圧で二酸化炭素を５３．８ｍＬ／ｍｉｎ（８時間の供給で１１５２ｍｍｏｌ）の速度で反応液中にバブリングしながら８時間撹拌した。

少量の反応混合物をサンプリングし、反応率をガスクロマトグラフィーで算出したところ、ブチルグリシジルエーテルから４－ブトキシメチル－１，３－ジオキソラン－２－オンへの反応率は９３．２％であった。反応混合物を室温まで冷却し、０．２μｍの孔径のＰＴＦＥ膜（０．３ＭＰａの圧力）を通じて濾過を行った後、回収したシリカゲルをトルエン５０ｍＬで３回洗浄した。得られた濾液を０．２ｋＰａで蒸留することにより、４－ブトキシメチル－１，３－ジオキソラン－２－オンを単離収率８７．５％、純度９９．９％以上で得た。

[0065] また、上記で回収したフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩であるシリカゲルの触媒としての再利用性を確認した。

具体的には、回収したシリカゲルを上記の通りトルエンで３回洗浄した後

、８０℃／３０Ｐａで２時間乾燥した。このシリカゲルを用いて、ブチルグリシジルエーテルの環化付加反応を上記と同じ手順で４回繰り返して行った。その結果、２～５回目の使用における、ブチルグリシジルエーテルから４－ブトキシメチル－１，３－ジオキソラン－２－オンへの反応率は、それぞれ８４．７％、７９．４％、７７．０％および７３．８％であった。

[0066] ［実施例２－４］

撹拌機、還流器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコの内部を窒素で置換し、還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、実施例１で合成したフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩６２．５ｇ（Ｐ：１３．１ｍｍｏｌ）と３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン１１８．０ｇ（５００ｍｍｏｌ）を仕込み撹拌した。次いで、内温が７０℃になるように温度を調節しながら、常圧で二酸化炭素を６２．２ｍＬ／ｍｉｎ（８時間の供給で１３３４ｍｍｏｌ）の速度で反応液中にバブリングしながら８時間撹拌した。

少量の反応混合物をサンプリングし、反応率をガスクロマトグラフィーで算出したところ、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランから４－［（３－トリメトキシシリル）プロポキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オンへの反応率は８８．２％であった。反応混合物を室温まで冷却し、０．２μｍの孔径のＰＴＦＥ膜（０．３ＭＰａの圧力）を通じて濾過を行った後、回収したシリカゲルをトルエン５０ｍＬで３回洗浄した。得られた濾液を３０Ｐａで蒸留することにより、４－［（３－トリメトキシシリル）プロポキシメチル］－１，３－ジオキソラン－２－オンを単離収率７７．６％、純度９９．３％で得た。

[0067] ［実施例２－５］

撹拌機、還流器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコの内部を窒素で置換し、還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、実施例１で合成したフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩４２．０ｇ（Ｐ：８．８ｍｍｏｌ）と１，２－エポ

キシドデカン９２．０ｇ（５００ｍｍｏｌ）を仕込み撹拌した。次いで、内温が７０℃になるように温度を調節しながら、常圧で二酸化炭素を６２．２ｍＬ／ｍｉｎ（８時間の供給で１３３４ｍｍｏｌ）の速度で反応液中にバブリングしながら８時間撹拌した。

少量の反応混合物をサンプリングし、反応率をガスクロマトグラフィーで算出したところ、１，２－エポキシドデカンから４－デシル－１，３－ジオキソラン－２－オンへの反応率は９７．４％であった。反応混合物を室温まで冷却し、０．２μｍの孔径のＰＴＦＥ膜（０．３ＭＰａの圧力）を通じて濾過を行った後、回収したシリカゲルをトルエン５０ｍＬで３回洗浄した。得られた濾液を３０Ｐａで蒸留することにより、４－デシル－１，３－ジオキソラン－２－オンを単離収率９１．４％、純度９９．３％で得た。

[0068] ［実施例２－６］

撹拌機、還流器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコの内部を窒素で置換し、還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、実施例１で合成したグアニジン配位子を有する固定化亜鉛錯体６２．５ｇ（Ｐ：１３．１ｍｍｏｌ）とネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル１０８．１ｇ（５００ｍｍｏｌ）を仕込み撹拌した。次いで、内温が７０℃になるように温度を調節しながら、常圧で二酸化炭素を６２．２ｍＬ／ｍｉｎ（１６時間の供給で２６６８ｍｍｏｌ）の速度で反応液中にバブリングしながら１６時間撹拌した。

反応混合物を７０℃に保温しながら、０．２μｍの孔径のＰＴＦＥ膜（０．３ＭＰａの圧力）を通じて濾過を行った後、回収したシリカゲルをアセトン５０ｍＬで３回洗浄した。得られた濾液をエバポレーターで濃縮した後、１００℃／３０Ｐａで１時間乾燥することにより４，４’－［（２，２－ジメチル－１，３－プロパンジイル）ビス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）を主成分とする生成物を収率９４．６％で得た。

[0069] 得られた４，４’－［（２，２－ジメチル－１，３－プロパンジイル）ビ

ス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（重クロロホルム溶媒）を測定した。その結果を図３に示す。

図３に示されるように、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルでは、エポキシド部位に由来するピークがごくわずかに観測され、環状カーボネート部位に由来するピークとの面積比から、原料のエポキシドから対応する環状カーボネートへの反応率は９８．３％であることが分かった。また、不純物としては未同定物質が１．５％含まれており、得られた４，４’－［（２，２－ジメチル－１，３－プロパンジイル）ビス（オキシメチレン）］ビス（１，３－ジオキソラン－２－オン）の純度は９６．９％であった。

[0070] ［比較例１］

特許文献１記載のシリカゲル固定化臭化ホスホニウム塩を用いて、実施例２－１と同様の反応条件下で、アリルグリシジルエーテルのカーボネート化反応を行った。シリカゲルの種類を富士フイルム和光純薬（株）製のワコーゲル（登録商標）Ｃ－２００とした以外は、特許文献１の実施形態２ｃ記載の方法にしたがって、トリ（ｐ－トリル）ホスフィンと３－ブロモプロピルトリエトキシシランから派生したシリカゲル固定化臭化ホスホニウム塩を合成した。

撹拌機、還流器、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコの内部を窒素で置換し、還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、上記で得られたシリカゲル固定化臭化ホスホニウム塩３７．０ｇ、アリルグリシジルエーテル５７．１ｇ（５００ｍｍｏｌ）を仕込み撹拌した。次いで、内温が２７℃になるように温度を調節しながら、常圧で二酸化炭素を２８ｍＬ／ｍｉｎ（２０時間の供給で１５００ｍｍｏｌ）の速度で反応液中にバブリングしながら２０時間撹拌した。

少量の反応混合物をサンプリングし、反応率をガスクロマトグラフィーで算出したところ、アリルグリシジルエーテルから４－［（２－プロペン－１－イルオキシ）メチル］－１，３－ジオキソラン－２－オンへの反応率は３

４．９％であった。反応混合物を０．２μｍの孔径のＰＴＦＥ膜（０．３ＭＰａの圧力）を通じて濾過を行った後、回収したシリカゲルをトルエン３７ｍＬで３回洗浄した。得られた濾液を０．２ｋＰａで蒸留することにより４－［（２－プロペン－１－イルオキシ）メチル］－１，３－ジオキソラン－２－オンを単離収率２０．５％、純度９９．８％で得た。

[0071] 以上のとおり、実施例２－１および実施例２－２では、常圧下、室温という温和な条件で反応を行ったにも拘らず、いずれの場合も対応する環状カーボネート化合物が高い反応率で生成し、かつ高収率、高純度で単離されており、これらの結果から、本発明にフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩が、温和な条件においても優れた触媒活性を示すことがわかる。

実施例２－３～２－６では、熟成時間の短縮のため反応温度を７０℃としたところ、より円滑に上記環化付加反応が進行し、いずれの場合も環状カーボネート化合物が高収率、高純度で得られていることがわかる。

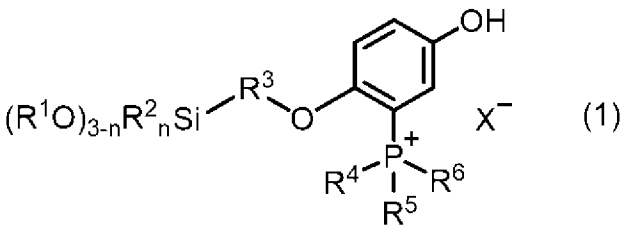
[0072] また、実施例２－３では、本発明に係るフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩の触媒としての再利用性を確認した。ブチルグリシジルエーテルと二酸化炭素との環化付加反応において、繰り返しの触媒再利用をおこなった結果、４－ブトキシメチル－１，３－ジオキソラン－２－オンへの反応率は徐々に低下したものの、フェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩は、著しい触媒活性の低下を伴うことなく、回収して再利用が可能であることが示された。

[0073] 一方、比較例１では、特許文献１に記載のシリカゲルに固定化した臭化ホスホニウム塩を触媒とし、実施例２－１と同じくアリルグリシジルエーテルと二酸化炭素との環化付加反応を常圧下、室温で実施したが、目的物の４－［（２－プロペン－１－イルオキシ）メチル］－１，３－ジオキソラン－２－オンは低い反応率でしか生成せず、それに伴い単離収率も著しく低いことがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で示されるフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランおよび無機担体から少なくとも構成され、前記フェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランのケイ素原子が、前記無機担体の表面に存在する酸素原子との共有結合を介して前記無機担体に固定化されているフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩。

[化1]

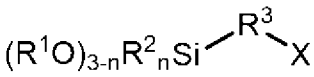


(1)

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して置換または非置換の炭素数１～１０の１価炭化水素基を表し、R^3は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、非置換の炭素数１～１０の２価炭化水素基を表し、R^4～R^6は、それぞれ独立して置換または非置換の炭素数１～１０の１価炭化水素基を表し、ｎは、０～２の整数を表し、Ｘは、ハロゲン原子を表す。）

[請求項2] 下記一般式（２）

[化2]

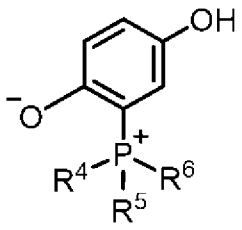


(2)

（式中、R^1～R^3、Ｘおよびｎは、前記と同じ意味を表す。）

で示されるハロアルキルアルコキシシラン化合物と、下記一般式（３）

[化3]

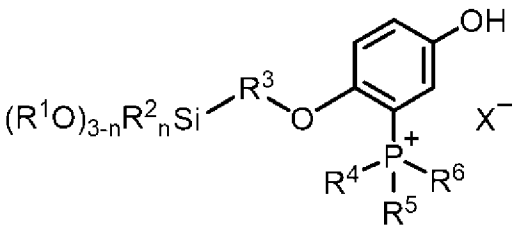


(3)

（式中、R^4～R^6は、前記と同じ意味を表す。）

で示されるホスファベタイン化合物を反応させて、下記一般式（１）

[化4]



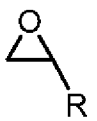
(1)

（式中、R^1～R^6、Ｘおよびｎは、前記と同じ意味を表す。）

で示されるフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランを形成した後、得られたフェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランと無機担体を混合して、前記フェノール部位を有する第四級ホスホニウムシランのケイ素原子と前記無機担体の表面に存在する酸素原子の間に共有結合を形成させ、前記第四級ホスホニウムシランを前記無機担体に固定化する請求項１記載のフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩の製造方法。

[請求項3] 下記一般式（４）

[化5]



(4)

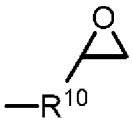
［式中、Ｒは、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換もしくは非置換の炭素数１～１８の１価炭化水素基、下記一般式（５）で示される基または一般式（６）で示される基を表す。

[化6]

$$—R^{7}—SiR^{8}{}_{m}(OR^{9})_{3-m} \qquad (5)$$

（式中、R^{7}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、非置換の炭素数１～１０の２価炭化水素基を表し、R^{8}およびR^{9}は、それぞれ独立して置換または非置換の炭素数１～１０の１価炭化水素基を表し、ｍは、０～３の整数を表す。）

[化7]

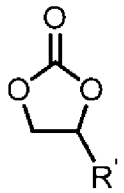


(6)

（式中、R^{10}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換または非置換の炭素数１～２０の２価炭化水素基を表す。）］

で示されるエポキシドと二酸化炭素とを、触媒の存在下で環化付加反応させる、下記一般式（７）

[化8]



(7)

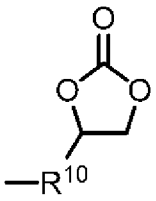
［式中、R’は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換または非置換の炭素数１～１８の１価炭化水素基、下記一般式（５）で示される基または一般式（８）で示される基を表す。

[化9]

$$—R^{7}—SiR^{8}{}_{m}(OR^{9})_{3-m} \qquad (5)$$

（式中、R^{7}～R^{9}およびｍは、前記と同じ意味を表す。）

[化10]



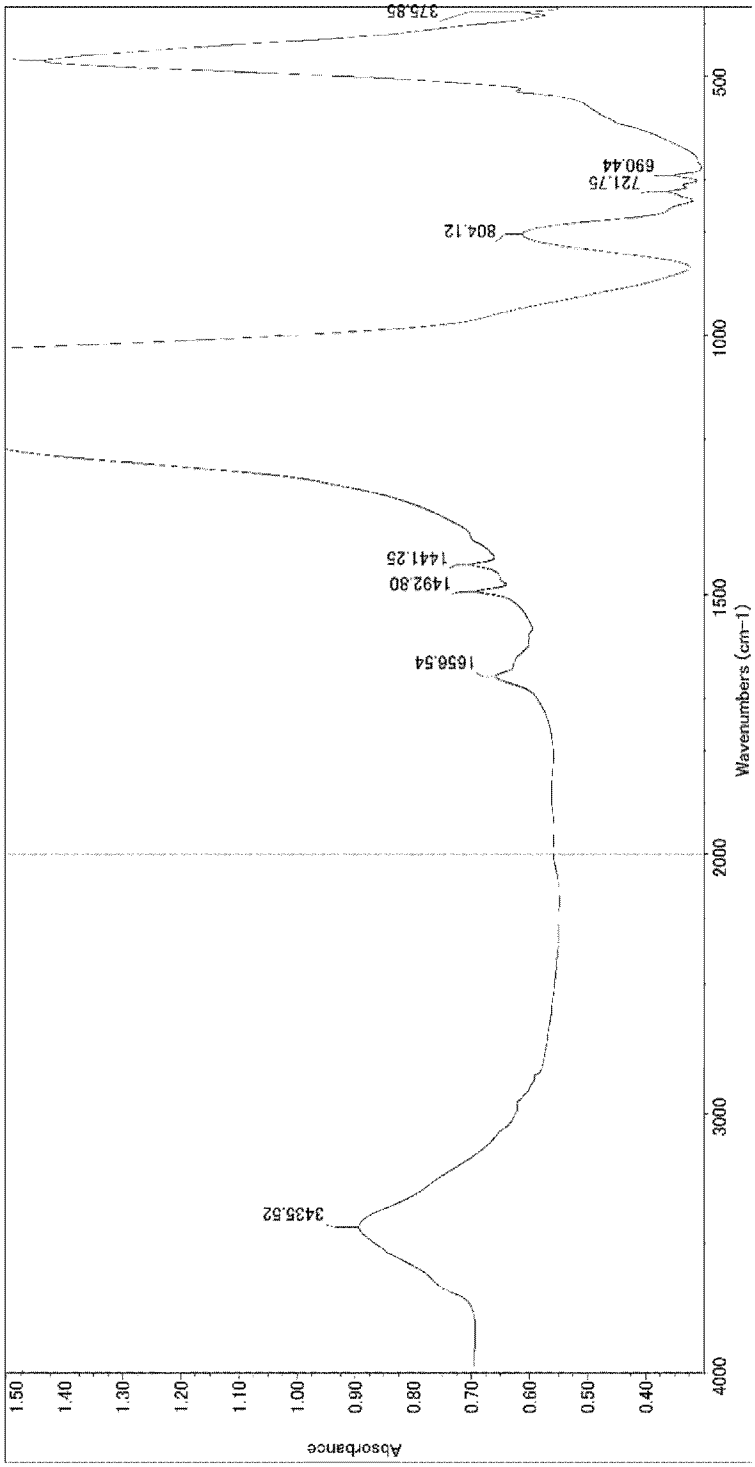
(8)

（式中、R^{10}は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換または非置換の炭素数１～２０の２価炭化水素基を表す。）］

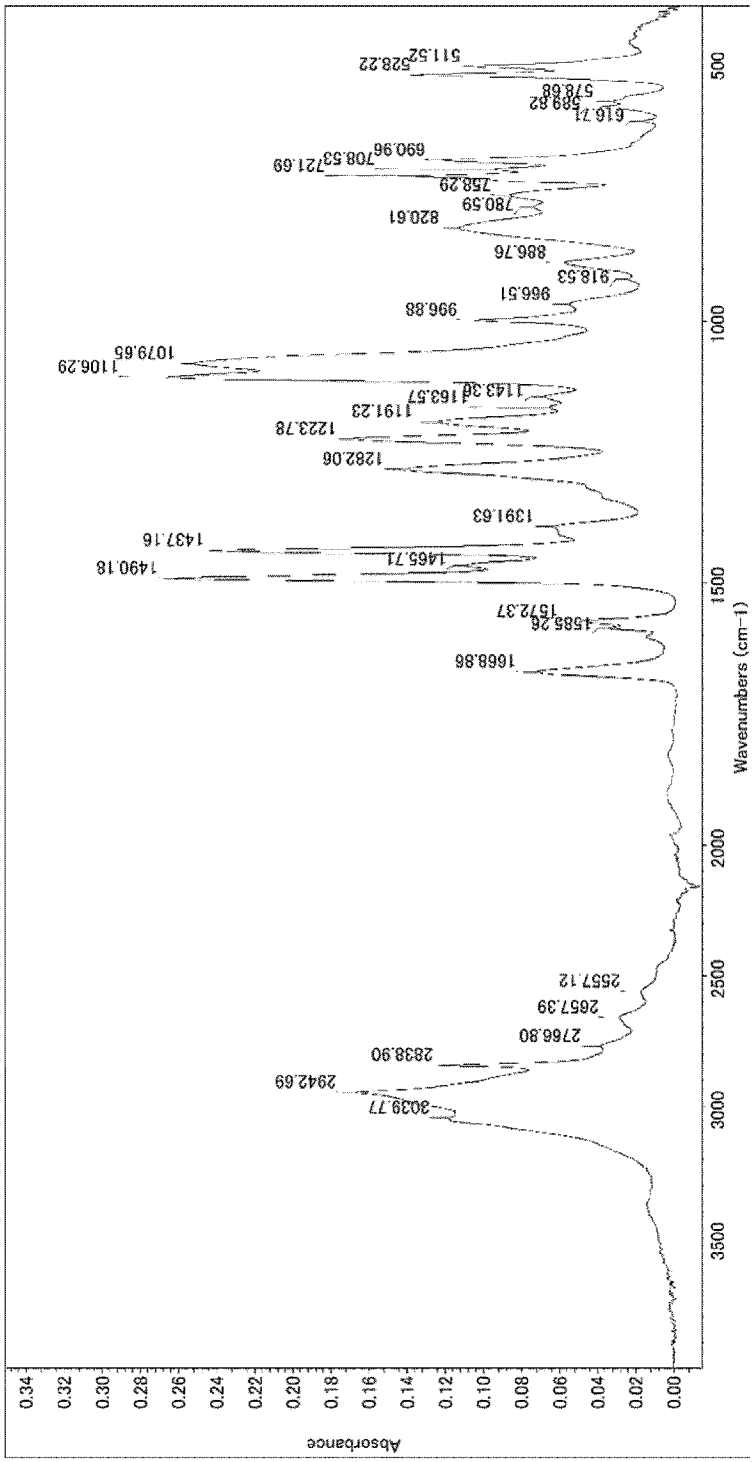
で示される環状カーボネート化合物の製造方法において、

前記触媒として請求項１記載のフェノール部位を有する固定化第四級ホスホニウム塩を用いる環状カーボネート化合物の製造方法。

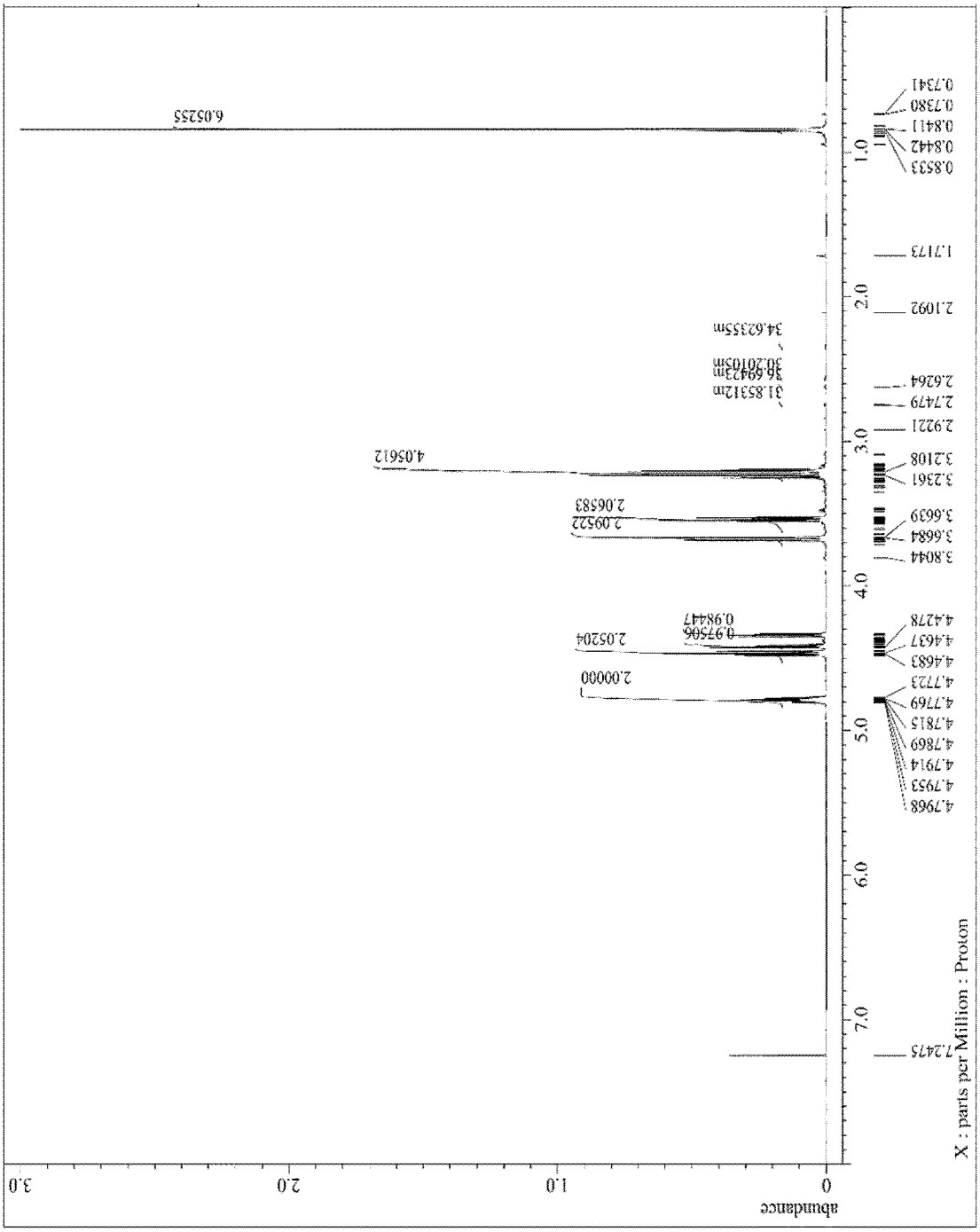
[図1]


375.85
690.44
721.75
804.12
1441.25
1492.80
1656.54
3435.52
Wavenumbers (cm-1)
Absorbance
4000
3000
2000
1500
1000
500
1.50
1.40
1.30
1.20
1.10
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40

[図2]


Absorbance
0.34
0.32
0.30
0.28
0.26
0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
Wavenumbers (cm-1)
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
3039.77
2942.69
2838.90
2766.80
2657.39
2557.12
1668.86
1588.26
1572.37
1490.18
1465.71
1437.16
1391.63
1282.06
1223.78
1191.23
1163.57
1143.38
1106.29
1079.65
996.88
966.51
918.53
886.76
820.61
780.59
758.29
721.69
708.53
690.96
616.71
599.82
578.68
528.22
511.52

[図3]


6.05255
4.05612
2.09522
2.06583
2.05204
0.97506
0.98447
2.00000
34.62355m
36.69423m
30.20105m
31.85312m
7.2475
4.7968
4.7953
4.7914
4.7869
4.7815
4.7769
4.7723
4.4683
4.4637
4.4278
3.8044
3.6684
3.6639
3.3611
3.2108
2.9221
2.7479
2.6264
2.1092
1.7173
0.8533
0.8442
0.8411
0.7380
0.7341
abundance
X : parts per Million : Proton

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/010487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 19/00(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07D 317/36***(2006.01)i; ***C07F 7/18***(2006.01)i; ***C07F 9/50***(2006.01)i
FI: C07F19/00 CSP; C07D317/36; C07F9/50; C07F7/18 G; C07B61/00 300

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F19/00; C07D317/00; C07F7/00; C07F9/00

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/008853 A1 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 22 January 2015 (2015-01-22) claims 1-8	1-3
A	WO 2014/175262 A1 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 30 October 2014 (2014-10-30) claims 1-9	1-3
A	JP 2020-189794 A (SHINSHU UNIVERSITY) 26 November 2020 (2020-11-26) claims 1-12	1-3
A	JP 2009-530240 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 27 August 2009 (2009-08-27) claims 1-12	1-3
A	JP 2009-513535 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 02 April 2009 (2009-04-02) claims 1-9	1-3

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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	Date of mailing of the international search report
13 May 2024	**28 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/010487

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2015/008853 A1	22 January 2015	US 2016/0168112 A1	
		claims 1-8	
		EP 3023419 A1	
		CN 105377829 A	
		KR 10-2016-0033099 A	
WO 2014/175262 A1	30 October 2014	US 2016/0067695 A1	
		claims 1-9	
		EP 2990113 A1	
		CN 105121013 A	
		KR 10-2016-0002801 A	
JP 2020-189794 A	26 November 2020	(Family: none)	
JP 2009-530240 A	27 August 2009	US 2007/0213542 A1	
		claims 1-12	
		WO 2007/104730 A1	
		EP 1994018 A1	
		KR 10-2008-0110782 A	
		CN 101553479 A	
JP 2009-513535 A	02 April 2009	US 2005/0014956 A1	
		claims 1-14	
		WO 2005/003113 A1	
		EP 1658279 A1	
		CN 1816540 A	
		KR 10-2006-0033872 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/010487

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07F 19/00(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07D 317/36(2006.01)i; C07F 7/18(2006.01)i; C07F 9/50(2006.01)i
FI: C07F19/00 CSP; C07D317/36; C07F9/50; C07F7/18 G; C07B61/00 300

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））

C07F19/00; C07D317/00; C07F7/00; C07F9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2015/008853 A1 (丸善石油化学株式会社) 22.01.2015 (2015-01-22) 請求項１－８	１－３
A	WO 2014/175262 A1 (丸善石油化学株式会社) 30.10.2014 (2014-10-30) 請求項１－９	１－３
A	JP 2020-189794 A (国立大学法人信州大学) 26.11.2020 (2020-11-26) 請求項１－１２	１－３
A	JP 2009-530240 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴエー) 27.08.2009 (2009-08-27) 請求項１－１２	１－３
A	JP 2009-513535 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴエー) 02.04.2009 (2009-04-02) 請求項１－９	１－３

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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	国際調査報告の発送日
13.05.2024	28.05.2024

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）

前田　憲彦 4H 8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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/JP2024/010487

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2015/008853 A1	22.01.2015	US 2016/0168112 A1 クレーム１－８ EP 3023419 A1 CN 105377829 A KR 10-2016-0033099 A	
WO 2014/175262 A1	30.10.2014	US 2016/0067695 A1 クレーム１－９ EP 2990113 A1 CN 105121013 A KR 10-2016-0002801 A	
JP 2020-189794 A	26.11.2020	（ファミリーなし）	
JP 2009-530240 A	27.08.2009	US 2007/0213542 A1 クレーム１－１２ WO 2007/104730 A1 EP 1994018 A1 KR 10-2008-0110782 A CN 101553479 A	
JP 2009-513535 A	02.04.2009	US 2005/0014956 A1 クレーム１－１４ WO 2005/003113 A1 EP 1658279 A1 CN 1816540 A KR 10-2006-0033872 A	