

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97128417

※ 申請日期：97. 1. 25

※IPC 分類：C07F 9/6571, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 5/53 (2006.01)

具有側鏈官能基的含磷化合物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立中興大學

代表人：(中文/英文)

蕭介夫

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(402)台中市南區國光路 250 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 林慶炫

2. 方鈺婷

國 籍：(中文/英文)

1.及 2. 皆為中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

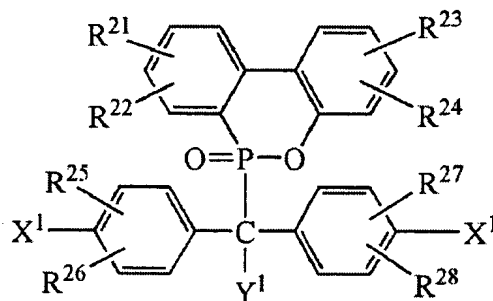
【發明所屬之技術領域】

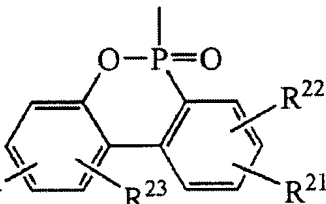
本發明是有關於一種含磷化合物，特別是指一種具有側鏈反應官能基(如酚基、胺基或羧酸基)的含磷化合物。

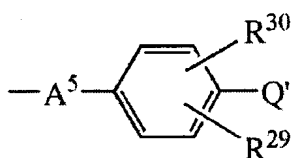
【先前技術】

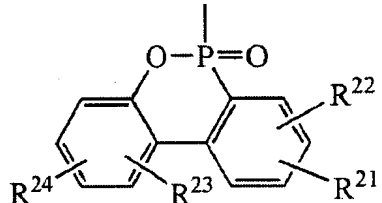
近年來，有機磷化合物被發現具備良好的難燃特性，且相較於含鹵素之難燃劑，有機磷化合物不會產生有毒氣體，且添加量較少，發煙量較低。鑑於上述優點，目前有機磷化合物已被嘗試添加至高分子中，以使高分子具備難燃性。除了難燃性質之外，含有聯苯基亞磷酸酯側基團(biphenylene phosphinate pendant group)的高分子更具備高玻璃轉移溫度、低介電性質、良好的溶解度及機械性質，其用途更為廣泛。然而，在眾多有機磷化合物中，又以9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10 氧化物(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide，簡稱為 DOPO)最常被廣泛使用。

TW 572954 揭示一種如下式所示之含磷化合物：



於上式中， Y^1 為羥基或 ； X^1 為 Q' 或

； $R^{21} \sim R^{28}$ 分別為氫或 C1~C4 之烷基； Q' 為氫、硝基、胺基、羥基、甲基等基團； A^5 為 $-O-$ 、 $-COO-$

、單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。當 Y^1 為 ，

由於需要使用較多量之 DOPO，所以整個製備成本較高，此外，由於結構對稱，造成衍生之聚醯亞胺與聚醯胺的玻璃轉移偏低。此外，當 Y^1 為羥基時，由於三級醇易受酸或高溫作用而脫水，故在酸中或高溫下的環境下不安定。

由於上述含磷化合物仍有需要改進之處，特別是提昇含磷化合物的反應性，以利於後續與其他化合物或高分子進行反應，如能成功克服此問題，應有助於讓高分子的應用更臻完善。

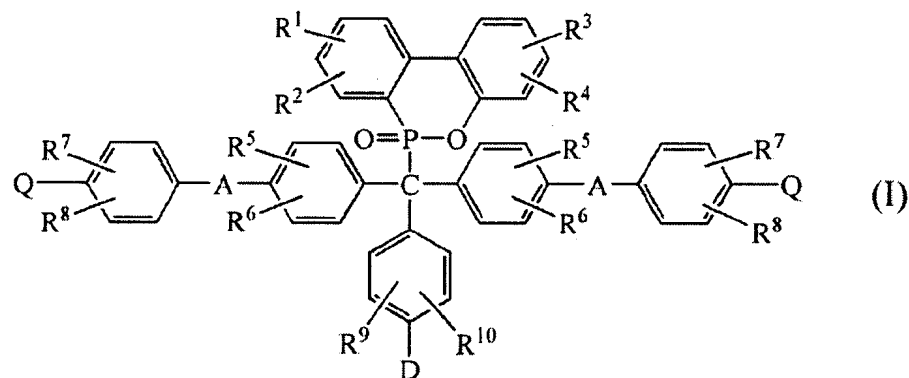
【發明內容】

不同於以往專利僅限於 DOPO 的加成反應，本專利中則在 DOPO 與羰基(carbonyl)進行加成反應後，在酸催化下，再與酚、苯胺等具有推電子基團(如 OH ， OR ， NH_2 ， NHR 與 NR_2)的苯環化合物進行縮合反應，將官能基 OH ，

OR, NH_2 , NHR 與 NR_2 基團導入, 以利後續改質。本專利應有助於讓磷系高分子的應用更臻完善。

因此, 本發明之目的, 即在提供一種適合與高分子反應結合或與高分子組合使用之具有側鏈官能基的含磷化合物。

於是, 本發明具有側鏈官能基的含磷化合物, 是由下式(I)所示:

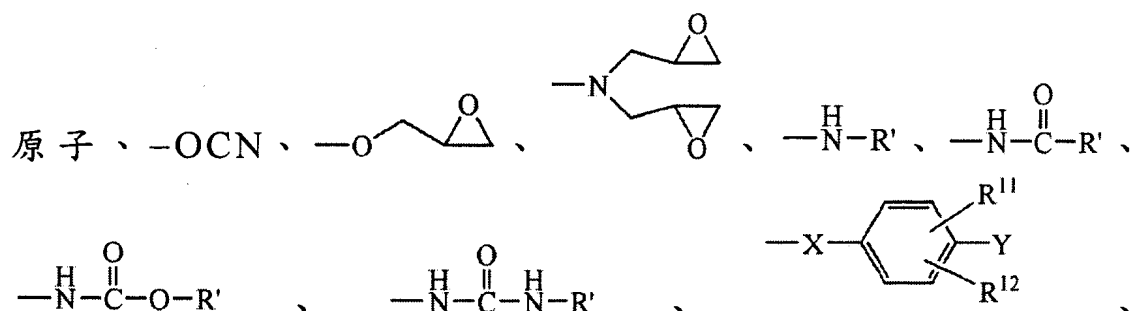


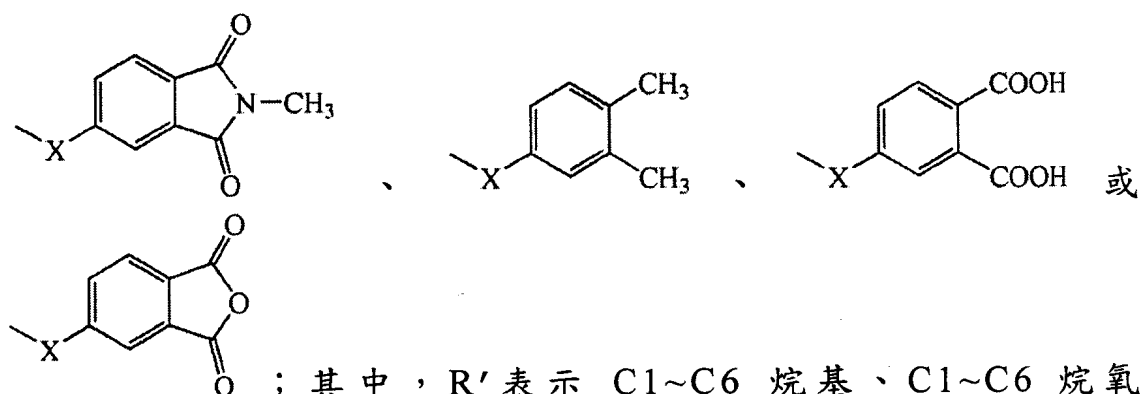
於式(I)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 分別表示氫、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、苯基、硝基、苯氧基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子;

A 表示 $-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$;

Q 表示硝基或胺基;

D 表示羥基、胺基、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基、鹵素





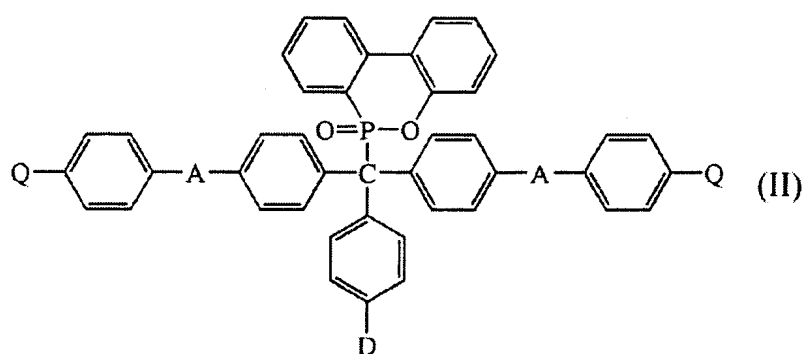
；其中， R' 表示 $C1\sim C6$ 烷基、 $C1\sim C6$ 烷氧基、 $C3\sim C7$ 環烷基或 $C1\sim C10$ 鹵烷基； X 表示 $-O-$ 或 $-N^H-$ ； Y 表示氫、硝基、羥基、胺基、羧酸基、 $C1\sim C6$ 烷基、 $C1\sim C6$ 烷氧基、 $C3\sim C7$ 環烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子；及 R^{11} 及 R^{12} 分別表示氫、 $C1\sim C6$ 烷基、 $C1\sim C6$ 烷氧基、 $C3\sim C7$ 環烷基、苯基、硝基、苯氧基、 $C1\sim C10$ 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子。

本發明之具有側鏈官能基的含磷化合物由於在側鏈處(即「D」)具有反應性官能基(如胺基、羥基、羧酸基等)，因此後續可利於與其他化合物或高分子進行反應，或者與高分子組合使用。於式(I)中，以 Q 為胺基， D 為羥基為例，可以此單體，與一般市售二酸酐反應，形成側鏈具有酚基的聚醯亞胺。利用重複單元上的酚基，可以對聚醯亞胺進行如交聯，變性，再反應等改質。

【實施方式】

於式(I)中，較佳地， D 表示羥基或胺基。

較佳地， $R^1\sim R^{10}$ 分別表示氫，即如下式(II)所示：



[A、Q 及 D 的定義

與上述式(I)相同]。

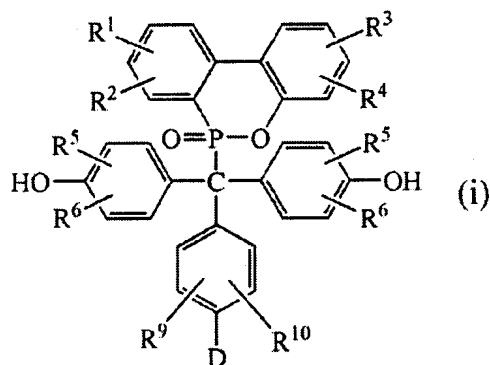
在本發明之一具體例中，該具有側鏈官能基的含磷化合物如上式(II)所示，其中，D、A、Q 與化合物編號對應如下：

化合物編號	D	A	Q
(B)	羥基	—O—	硝基
(C)	羥基	—O—	胺基
(D)	胺基	—O—	硝基
(E)	胺基	—O—	胺基
(G)	羥基	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	硝基
(H)	羥基	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	胺基
(L)	胺基	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	硝基
(J)	胺基	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	胺基

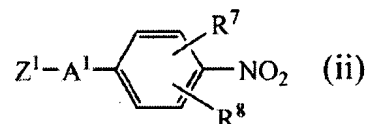
本發明之式(I)所示之化合物的製法可依據一般產學界可知之方法進行製備，較佳地，可利用以下兩種方法進行製備(在以下說明書中，取代基編號是依據式(I)化合物中之相同界定範圍之取代基編號來表示)：

方法(一)：

(a1) 提供一種由下式(i)所示化合物：



(a2) 使該式(i)所示化合物與下式(ii)所示化合物進行反應，以製得 Q 為硝基之該式(I)所示化合物：

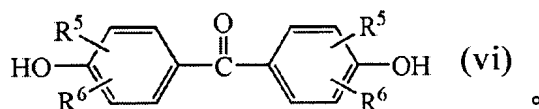
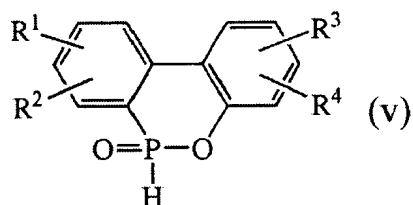
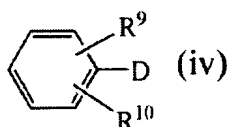


，及選擇性地進行以下步驟(a3)，

(a3) 使該 Q 為硝基之該式(I)所示化合物進行還原反應，以製得 Q 為胺基之該式(I)所示化合物，於該式(ii)中

，A¹ 表示單鍵或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ ，Z¹ 表示鹵素原子。

較佳地，該式(i)所示化合物是由下式(iv)所示化合物、下式(v)所示化合物與下式(vi)所示化合物進行反應所製得：



而於本發明之一具體例中，該式(iv)為苯酚(phenol)或苯胺(aniline)，該式(v)所示化合物為 DOPO，該式(vi)所示化合物為 4,4-二羥基二苯甲酮(4,4-dihydroxybenzophenone，DHBP)。

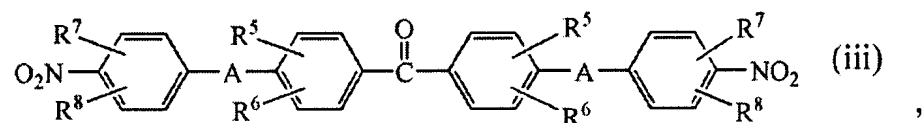
在方法(一)中，較佳地，該步驟(a2)之反應是於一觸媒存在下進行，該觸媒是選自於三乙基胺、氟化銨、氟化鉀、氯化銨、氯化鉀、碳酸鉀、碳酸鈉、氫氧化鉀或氫氧化鈉。

於本發明之一具體例中，該步驟(a2)之式(ii)所示化合物選自於 1-氯-4-硝基苯(1-chloro-4-nitrobenzene)或 4-硝基苯醯氯(4-nitrobenzoyl chloride)。

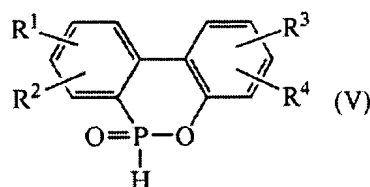
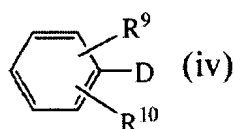
較佳地，該步驟(a3)之還原反應是在一還原劑存在下進行，該還原劑是選自於氫氣與鈀/碳之組合、聯胺(hydrazine)與鈀/碳之組合或硼氫化鈉。

方法(二)：

(b1) 提供一種由下式(iii)所示之化合物：



(b2) 使該式(iii)所示化合物、下式(iv)所示化合物與下式(v)所示化合物進行反應，以製得 Q 為硝基之該式(I)所示化合物：



；及選擇性地進行以下步驟(b3)，

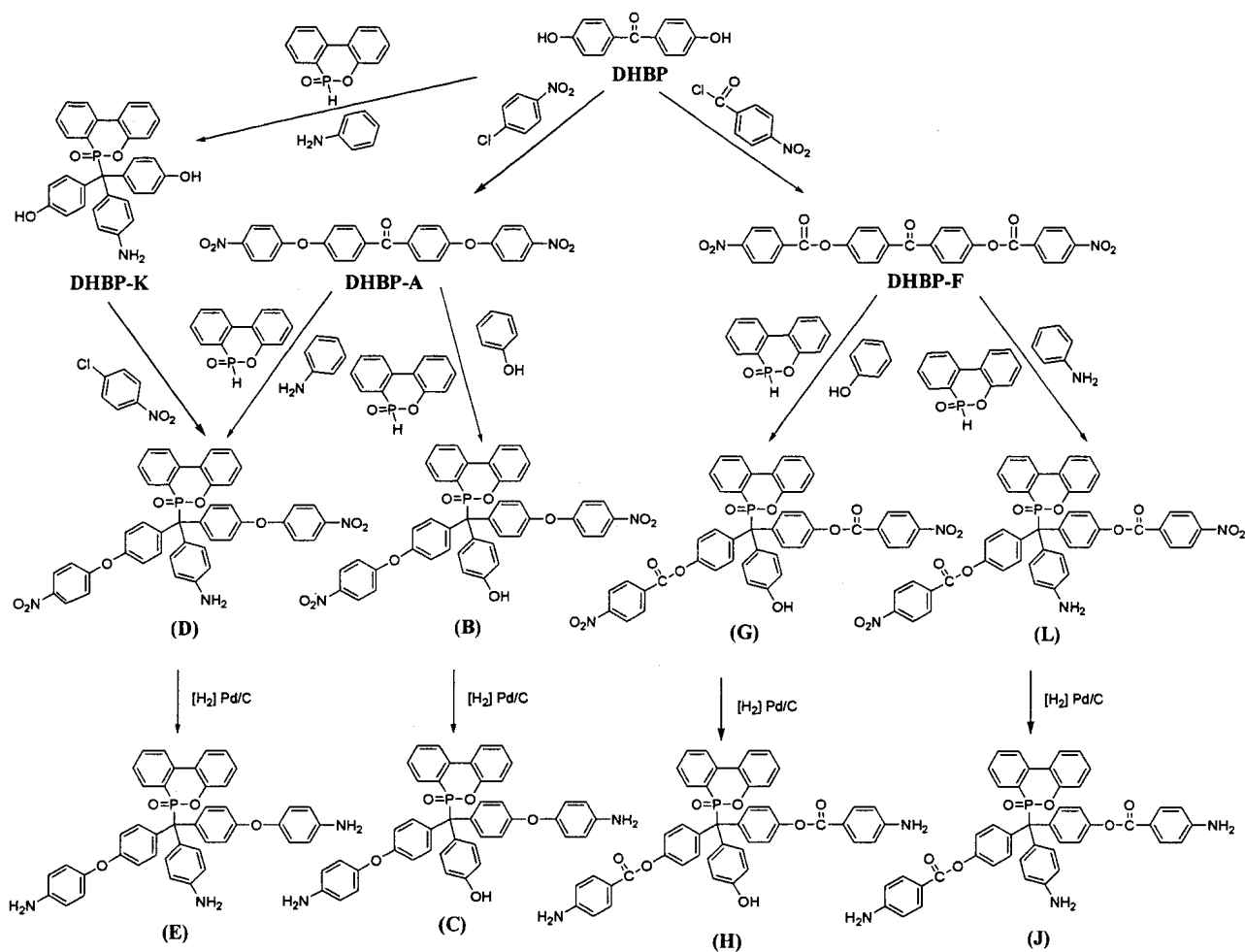
(b3) 使該 Q 為硝基之該式(I)所示化合物進行還原反應，
以製得 Q 為胺基之該式(I)所示化合物。

較佳地，該式(iii)所示化合物是由上述式(vi)所示化合物與上述式(ii)所示化合物進行反應所製得。而於本發明之一具體例中，該式(vi)所示化合物為 4,4-二羥基二苯甲酮以及該式(ii)所示化合物選自於 1-氯-4-硝基苯或 4-硝基苯醌氯。

本發明之具有側鏈官能基的含磷化合物由於在側鏈處(即「D」)具有反應性官能基(如胺基、羥基、羧酸基等)，因此，後續可與具有至少一個反應性官能基團之其他化合物(二酸或二酐等)或高分子(環氧樹脂等)進行反應，以利於與高分子併用及提昇高分子的難燃性。

本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

而為了使本發明之構成特徵、操作方法、目的及優點更加容易瞭解，將本發明實施例之製作方式整理如以下反應流程，此流程僅作為說明之用而非用於侷限本發明的範圍：

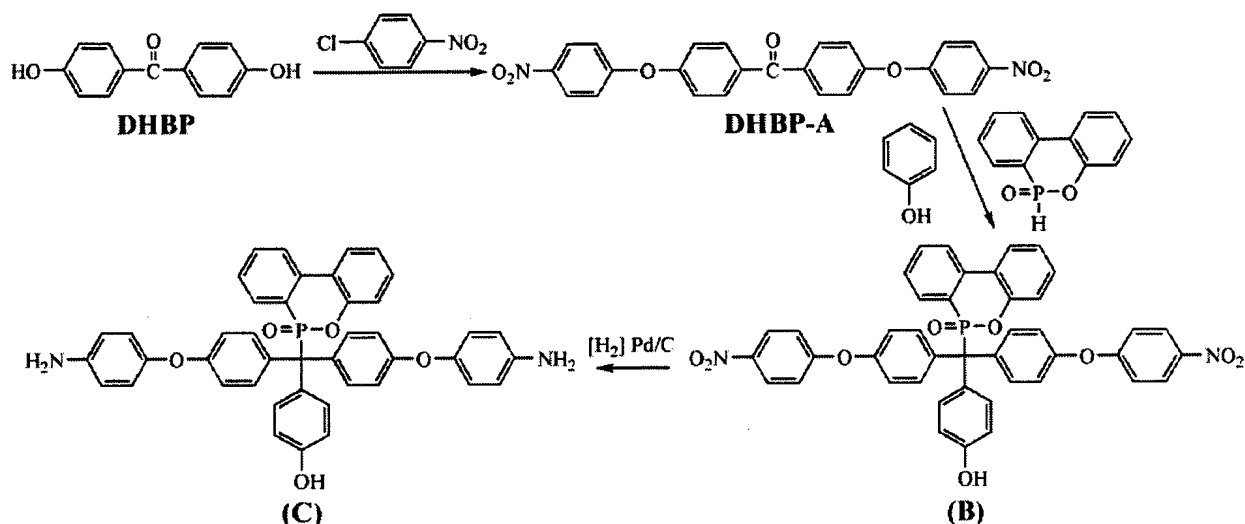


< 實施例 >

以下實施例所製得之化合物分別以 1H -NMR 進行結構分析。

[實施例 1] 利用方法(二)進行化合物(B)及(C)之合成

實施例 1 是依據以下反應式進行反應：



將 38.56 克(0.18 莫耳)的 DHBP、62.39 克(0.396 莫耳)的 1-氯-4-硝基苯、52.24 克的碳酸鉀及 30 毫升的氮,氮-二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide, DMAc)放置於反應器中,於攪拌下將反應溫度升高至 120°C,持續反應 12 小時後停止攪拌。待反應器冷卻至室溫後,將反應液滴入 1000 毫升之食鹽水中,即可析出呈黃色固體的 DHBP-A。利用過濾方式將 DHBP-A 取出,再以大量去離子水清洗並於 110°C 之真空烘箱下進行烘乾,以製得 73.53 克的 DHBP-A (產率為 90%),進一步利用醋酸酐進行再結晶的純化步驟,可獲得 66.85 克的 DHBP-A(產率為 81%,熔點為 154°C),其 NMR 圖譜如圖 1 所示。

化合物(B)之製備:

將上述所製得之 24 克(0.0526 莫耳)的 DHBP-A、11.37 克(0.0526 莫耳)的 DOPO、0.96 克(DOPO 重量的 4 wt%)的硫酸及 49.50 克(0.526 莫耳)的苯酚放置於反應器中。接著於攪拌下將反應溫度升高至 130°C,持續反應 12 小時後停止攪拌。待反應器冷卻至室溫後,將反應液滴入 500 毫升

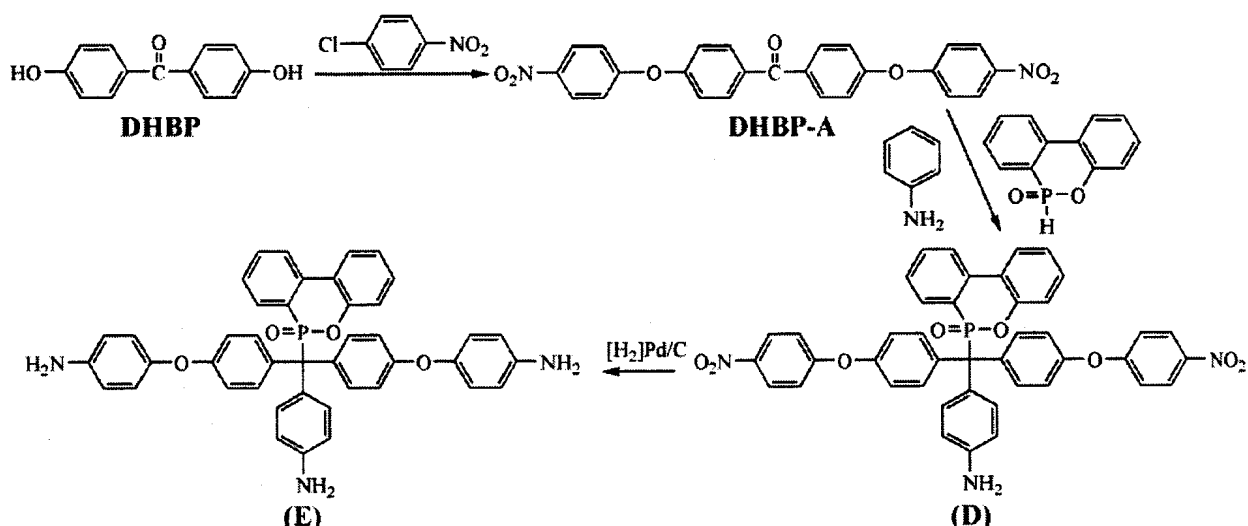
之熱水中，即可析出呈黃色固體的化合物(B)。利用過濾方式將化合物(B)取出，再以大量熱水清洗並於 110°C 之真空烘箱下進行烘乾，以製得 36.4 克的化合物(B) (產率為 92%)，進一步利用醋酸進行再結晶的純化步驟，可獲得 26.1 克的化合物(B) (產率為 66%，熔點為 227°C)，其 NMR 圖譜如圖 2 所示。

化合物(C)之製備：

將 4 克上述所製得的化合物(B)、0.2 克的 Pd/C 及 40 克的氮,氮-二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide, DMF)放置於反應器中，接著於氫氣下(壓力控制在 3.5 公斤/平方公分)反應 24 小時。待反應結束後，將反應液進行過濾，再滴入 500 毫升的飽和食鹽水中，即可析出化合物(C)。利用過濾方式將化合物(C)取出，再以大量去離子水清洗並於 80°C 之真空烘箱下進行烘乾，以製得 3.35 克的化合物(C) (產率為 91%)，進一步利用丙酮將上述產物溶解，接著再倒入去離子水中析出，可獲得 2.3 克呈白色的化合物(C) (產率為 63%，熔點為 115°C)，其 NMR 圖譜如圖 3 所示。

[實施例 2] 利用方法(二)進行化合物(D)及(E)之合成

實施例 2 是依據以下反應式進行反應：



化合物(D)之製備：

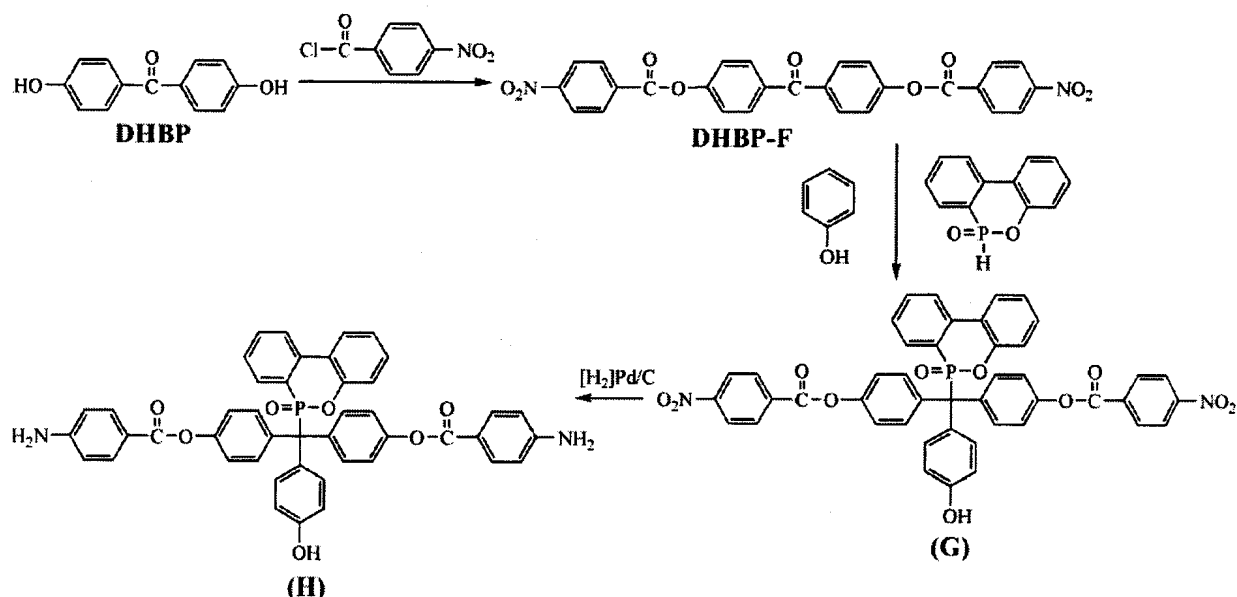
除了將苯酚置換為 48.99 克的苯胺以及將熱水置換為甲醇之外，其餘製備及純化步驟皆與上述實施例 1 之化合物 (B) 的方法相同，最後製得 34.1 克的化合物 (D) (產率為 87%，熔點為 243°C)，其 NMR 圖譜如圖 4 所示。

化合物(E)之製備：

依據上述實施例 1 之化合物 (C) 的還原方法，使上述化合物 (D) 進行同樣還原步驟，最後製得 4.98 克的化合物 (E) (產率為 90%)，進一步利用乙醇將上述產物溶解，接著再倒入去離子水中析出，可獲得 3.91 克呈白色的化合物 (E) (產率為 71%，熔點為 120°C)，其 NMR 圖譜如圖 5 所示。

[實施例 3] 利用方法(二)進行化合物(G)及(H)之合成

實施例 3 是依據以下反應式進行反應：



除了將 1-氯-4-硝基苯置換為 73.48 克(0.396 莫耳)的 4-硝基苯醯氯之外，其餘製備及純化步驟皆與實施例 1 中之 DHBP-A 相同，最後製得 83.93 克的 DHBP-F (產率 91%)。

化合物(G)之製備：

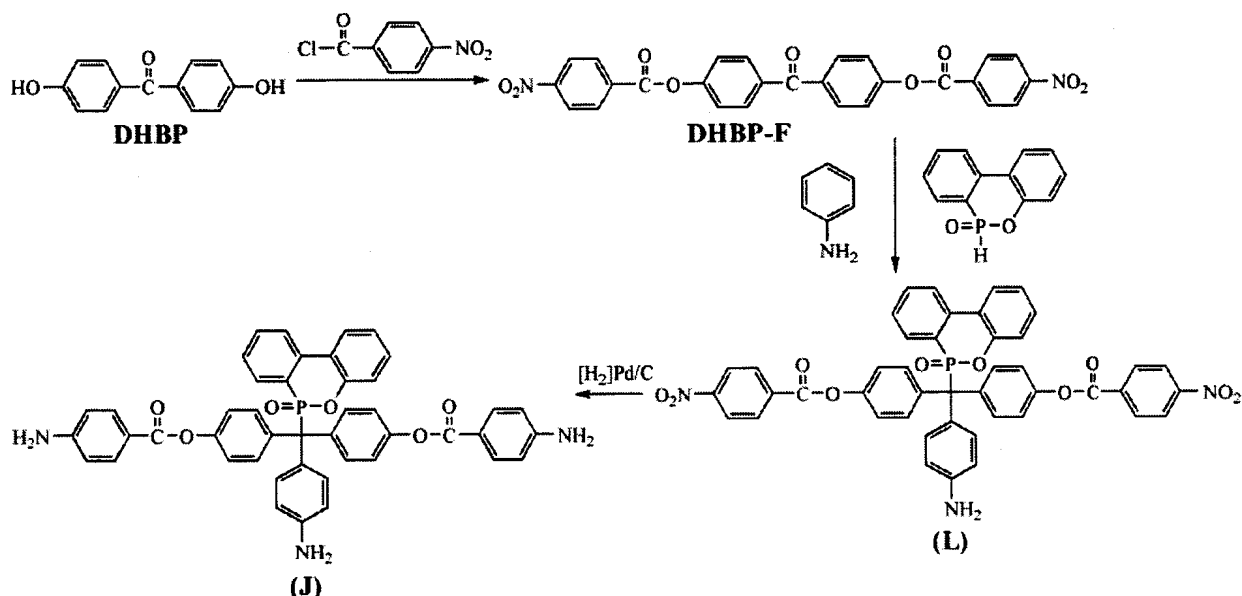
除了將 DHBP-A 置換為 30.75 克(0.06 莫耳)的 DHBP-F、DOPO 用量改變為 12.97 克(0.06 莫耳)、硫酸用量改為 1.23 克以及苯酚用量改為 56.47 克(0.6 莫耳)之外，其餘製備及純化步驟皆與上述實施例 1 之化合物(B)的方法相同，最後製得 43.35 克的化合物(G) (產率為 90%)。

化合物(H)之製備：

將 2 克上述所製得的化合物(G)、0.033 克的 Pd/C 及 20 克的 DMF 放置於反應器中，同樣依據上述實施例 1 之化合物(C)的方法進行還原步驟，最後製得 1.65 克的化合物(H) (產率為 89%)，進一步利用乙醇將上述產物溶解，接著再倒入去離子水中析出，可獲得 1.2 克呈白色的化合物(H) (產率為 65%)。

[實施例 4] 利用方法(二)進行化合物(L)及(J)之合成

實施例 4 是依據以下反應式進行反應：



化合物(L)之製備：

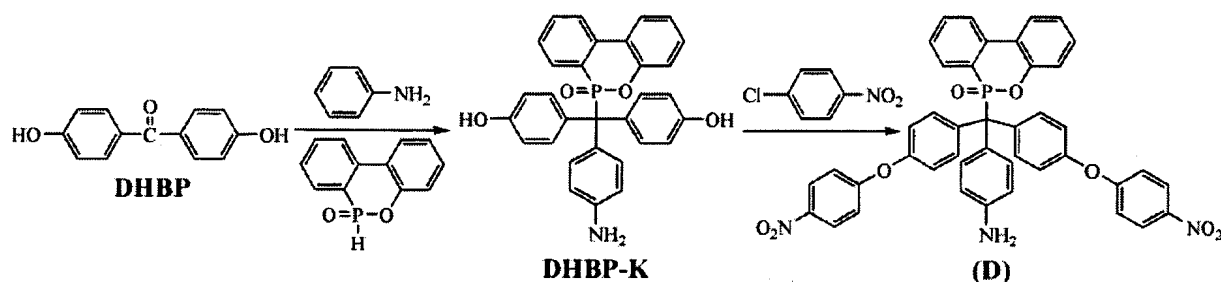
除了將 DHBP-A 置換為 26.95 克(0.0526 莫耳)的 DHBP-F、硫酸用量改為 1.078 克、將苯酚置換為 48.99 克(0.526 莫耳)的苯胺以及將熱水置換為甲醇之外，其餘製備及純化步驟皆與上述實施例 1 之化合物(B)的方法相同，最後製得 34.67 克的化合物(L) (產率為 82%)。

化合物(J)之製備：

將 3 克上述所製得的化合物(L)、0.0495 克的 Pd/C 及 30 克的 DMF 放置於反應器中，同樣依據上述實施例 1 之化合物(C)的方法進行還原步驟，最後製得 2.36 克的化合物(J) (產率為 85%)，進一步利用乙醇將上述產物溶解，接著再倒入去離子水中析出，可獲得 2.082 克呈白色的化合物(J) (產率為 75%)。

[實施例 5] 利用方法(一)進行化合物(D)之合成

實施例 5 是依據以下反應式進行反應：



將 21.42 克(0.1 莫耳)的 DHBP、21.62 克(0.1 莫耳)的 DOPO、100 克的苯胺及 4.30 克的對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid, P-TSA)放置於一反應器中，接著於攪拌下將反應溫度升高至 130°C，並反應 12 小時後再停止攪拌。待反應器冷卻至室溫後，將反應液滴入 100 毫升之乙腈(acetonitrile)中，即可析出呈黃色固體的 DHBP-K。利用過濾方式將 DHBP-A 取出，再以大量乙腈清洗並於 100°C 之真空烘箱下進行烘乾，以製得 32.9 克的 DHBP-K (產率為 65%，熔點為 300°C)。

化合物(D)之製備：

將 45.5 克(0.09 莫耳)的 DHBP-K、31.51 克(0.20 莫耳)的 1-氯-4-硝基苯、26.26 克(0.19 莫耳)的碳酸鉀及 300 克的 DMAc 放置於反應器中，接著依據上述實施例 1 之化合物(B)的製備及純化步驟進行，最後獲得 65.94 克的化合物(D)(產率為 98%)，再利用醋酸酐進行再結晶步驟，而獲得 53.83 克經純化之化合物(D)(產率為 80%)。

由以上實施例 1~5 結果，證明本發明之具有側鏈官能基的含磷化合物確實可成功地被製備，且產率都在 60%以上。

本發明具有側鏈官能基的含磷化合物因為在側鏈具有

反應性官能基，更有利於後續與其他化合物或高分子進行反應，或與高分子組合使用，進而提昇高分子的難燃性或其他各項性質。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一 NMR 圖，說明 DHBP-A 的結構分析；

圖 2 是一 NMR 圖，說明化合物(B)的結構分析；

圖 3 是一 NMR 圖，說明化合物(C)的結構分析；

圖 4 是一 NMR 圖，說明化合物(D)的結構分析；及

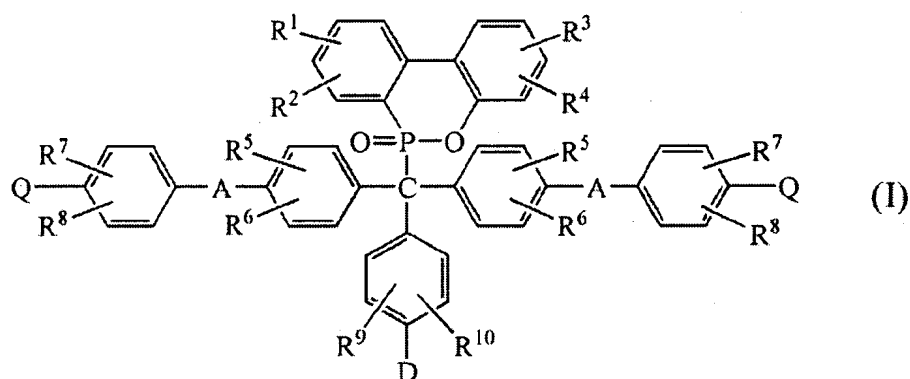
圖 5 是一 NMR 圖，說明化合物(E)的結構分析。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

一種具有側鏈官能基的含磷化合物，具有下式(I)所示的結構：

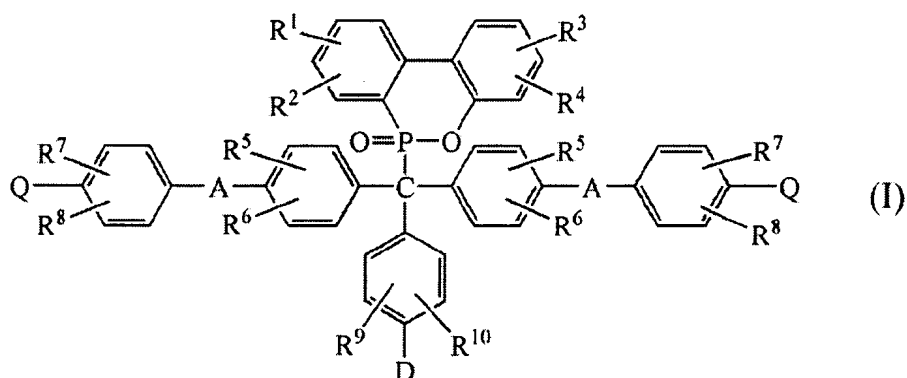


該式(I)中之各個取代基範圍分別如說明書及申請專利範圍所界定。本發明具有側鏈官能基的含磷化合物因為具有側鏈反應性官能基團，而利於後續製作成聚醚醯亞胺或聚醯胺。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種具有側鏈官能基的含磷化合物，是由下式(I)所示：

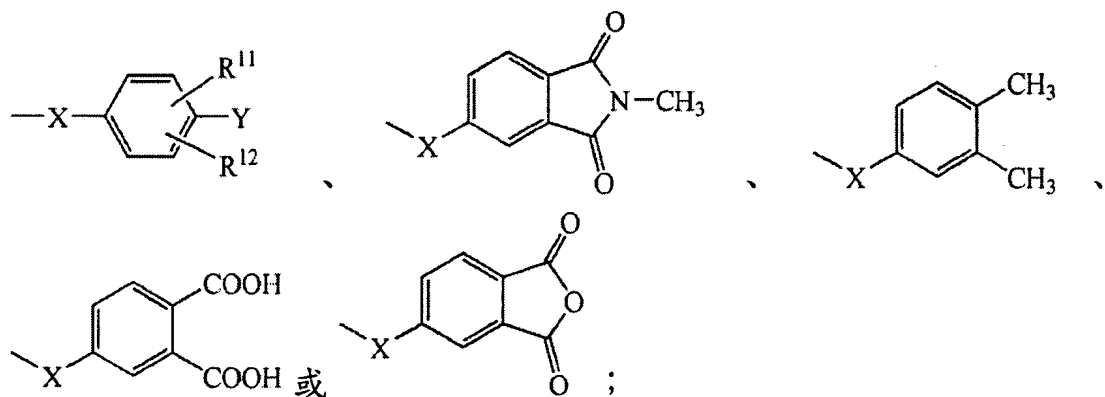
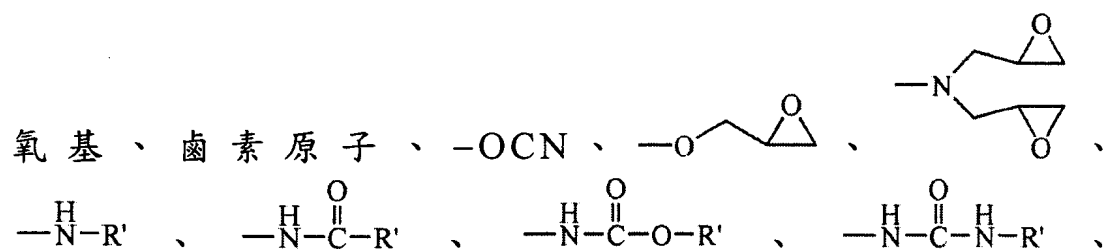


於式(I)中， $R^1 \sim R^{10}$ 分別表示氫、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、苯基、硝基、苯氧基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子；

A 表示 $-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ；

Q 表示硝基或胺基；

D 表示羥基、胺基、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲

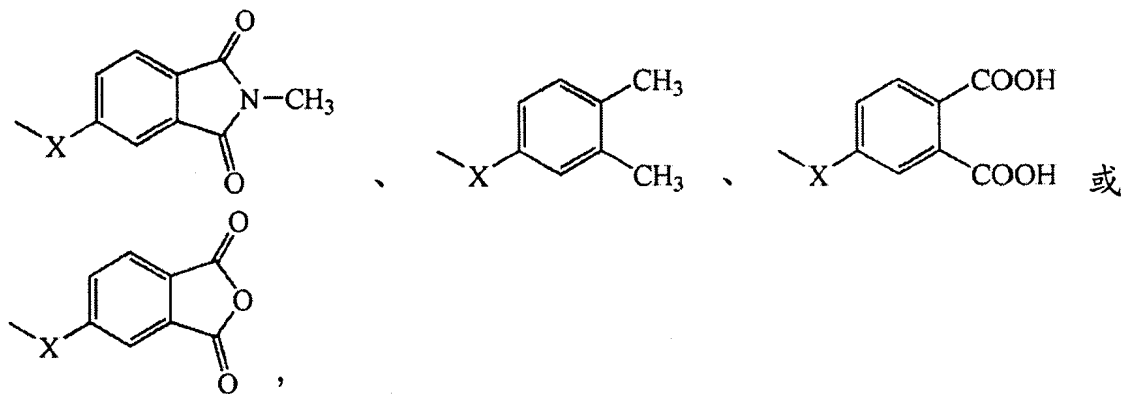


其中， R' 表示 C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環

烷基或 C1~C10 鹵烷基；X 表示 $-\text{O}-$ 或 $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$ ；Y 表示
 氫、硝基、羥基、胺基、羧酸基、C1~C6 烷基、
 C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、三氟甲基、三氟甲氧
 基或鹵素原子；及 R^{11} 及 R^{12} 分別表示氫、C1~C6 烷
 基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、苯基、硝基、苯
 氧基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素
 原子。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之具有側鏈官能基的含磷
 化合物，其中，該 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 分別表示氫。
3. 依據申請專利範圍第 1 項所述之具有側鏈官能基的含磷
 化合物，其中，D 表示羥基或胺基。
4. 依據申請專利範圍第 2 項所述之具有側鏈官能基的含磷
 化合物，其中 D 表示羥基、A 為 $-\text{O}-$ ，以及 Q 為硝基。
5. 依據申請專利範圍第 2 項所述之具有側鏈官能基的含磷
 化合物，其中 D 表示羥基、A 為 $-\text{O}-$ ，以及 Q 為胺基。
6. 依據申請專利範圍第 2 項所述之具有側鏈官能基的含磷
 化合物，其中 D 表示羥基、A 為 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，及 Q 為硝基。
7. 依據申請專利範圍第 2 項所述之具有側鏈官能基的含磷
 化合物，其中 D 表示羥基、A 為 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，及 Q 為胺基。
8. 依據申請專利範圍第 2 項所述之具有側鏈官能基的含磷
 化合物，其中，D 表示胺基、A 為 $-\text{O}-$ 以及 Q 為硝基。
9. 依據申請專利範圍第 2 項所述之具有側鏈官能基的含磷
 化合物，其中，D 表示胺基、A 為 $-\text{O}-$ 以及 Q 為胺基。

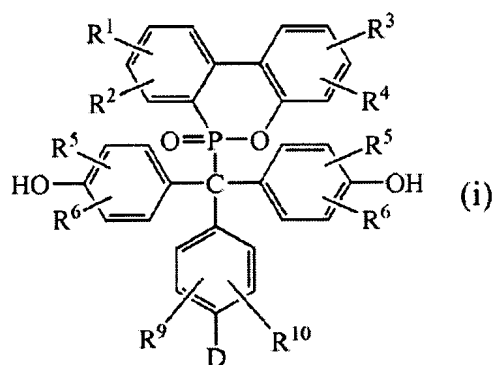




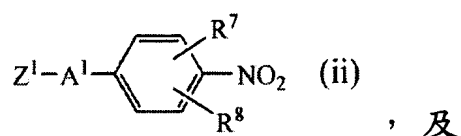
其中，R' 表示 C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基或 C1~C10 鹵烷基；X 表示 —O— 或 — N^{H} —；Y 表示氫、硝基、羥基、胺基、羧酸基、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子；及 R¹¹ 及 R¹² 分別表示氫、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、苯基、硝基、苯氧基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子，

該製法包含之步驟為：

提供一種由下式(i)所示化合物：



使該式(i)所示化合物與下式(ii)所示化合物進行反應，以製得 Q 為硝基之該式(I)所示化合物：



選擇性地進行以下步驟：使該 Q 為硝基之該式(I)所

示化合物進行還原反應，以製得 Q 為胺基之該式(I)所示化合物，於式(i)及(ii)中， $R^1 \sim R^{10}$ 及 D 的定義與該式(I)

相同； A^1 表示單鍵或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ ；以及 Z^1 表示鹵素原子。

13. 依據申請專利範圍第 12 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(i)中之 $R^1 \sim R^6$ 、 R^9 及 R^{10} 為氫，D 為羥基。

14. 依據申請專利範圍第 12 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(i)中之 $R^1 \sim R^6$ 、 R^9 及 R^{10} 為氫，D 為胺基。

15. 依據申請專利範圍第 12 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(ii)中，該 A^1 為單鍵。

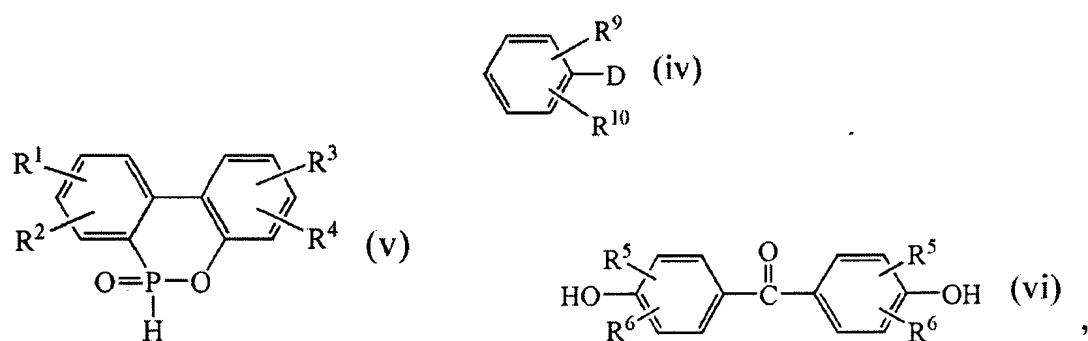
16. 依據申請專利範圍第 12 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(ii)中，該 A^1 為 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—}$ 。

17. 依據申請專利範圍第 12 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(i)所示化合物與式(ii)所示化合物之反應是於一觸媒存在下進行，該觸媒是選自於三乙基胺、氟化銨、氟化鉀、氯化銨、氯化鉀、碳酸鉀、碳酸鈉、氫氧化鉀或氫氧化鈉。

18. 依據申請專利範圍第 12 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該還原反應是在一還原劑存在下進行，該還原劑是選自於氫氣與鈀/碳之組合、聯胺與鈀/碳之組合或硼氫化鈉。

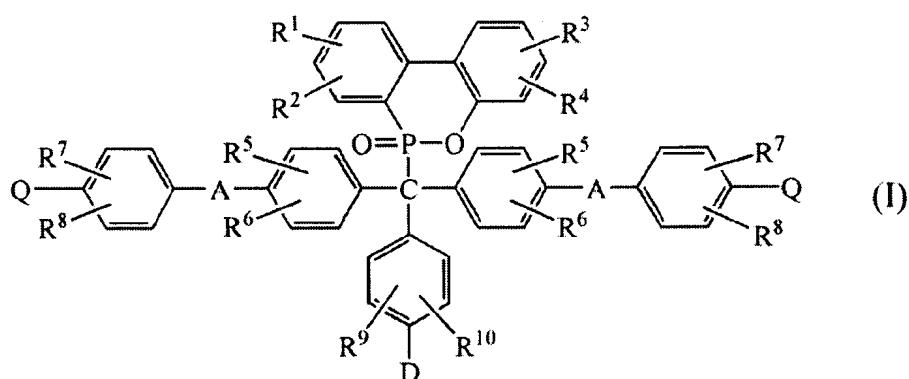
19. 依據申請專利範圍第 12 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(i)所示化合物是由下式(iv)

所示化合物、下式(v)所示化合物與下式(vi)所示化合物進行反應所製得：

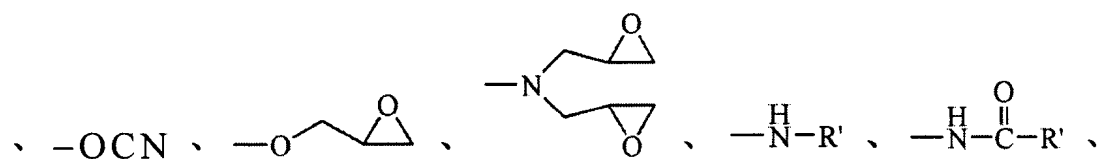


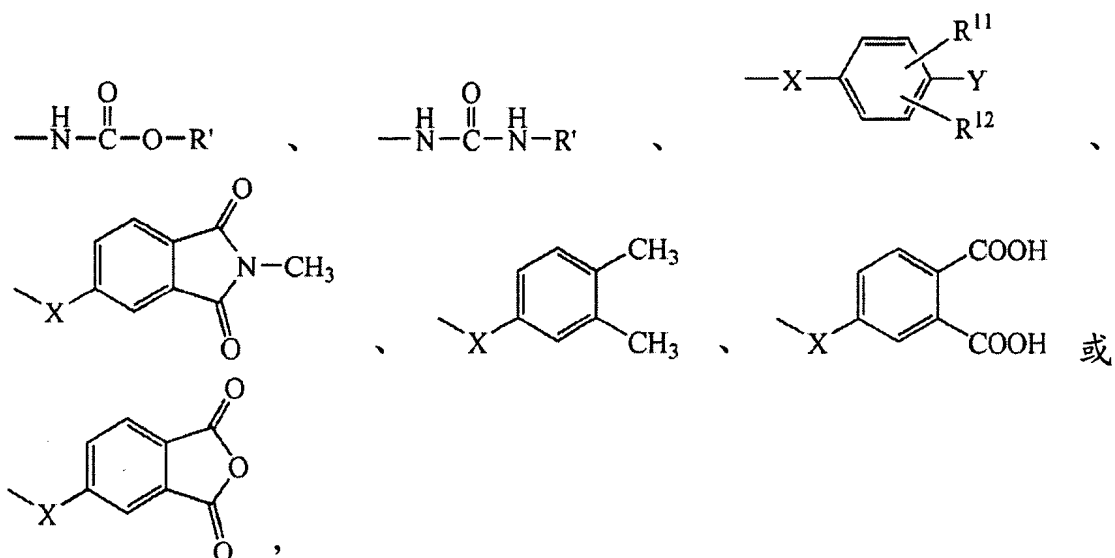
該式(iv)、(v)及(vi)中之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 、 R^9 、 R^{10} 及 D 與該式(i)相同。

20. 一種由下式(I)所示之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法：



於式(I)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 分別表示氫、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、苯基、硝基、苯氧基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子；A 表示 $-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ，Q 表示硝基或胺基；及 D 表示羥基、胺基、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基、鹵素原子

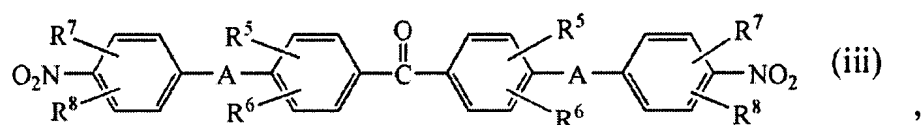




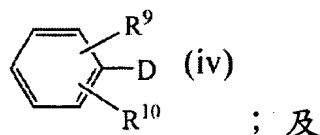
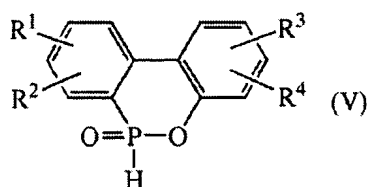
其中， R' 表示 C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基或 C1~C10 鹵烷基； X 表示 $-\text{O}-$ 或 $-\text{N}^{\text{H}}-$ ； Y 表示氫、硝基、羥基、胺基、羧酸基、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子；及 R^{11} 及 R^{12} 分別表示氫、C1~C6 烷基、C1~C6 烷氧基、C3~C7 環烷基、苯基、硝基、苯氧基、C1~C10 鹵烷基、三氟甲基、三氟甲氧基或鹵素原子，

該製法包含之步驟為：

提供一種由下式 (iii) 所示化合物：



使該式 (iii) 所示化合物、下式 (v) 所示化合物與下式 (iv) 所示化合物進行反應，以製得 Q 為硝基之該式 (I) 所示化合物：

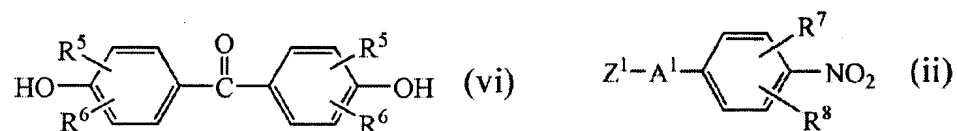


；及

選擇性地進行以下步驟：使該 Q 為硝基之該式(I)所示化合物進行還原反應，以製得 Q 為胺基之該式(I)所示化合物，於式(iii)、(v)及(iv)中， $R^1 \sim R^{10}$ 、A 及 D 的定義與該式(I)相同。

21. 依據申請專利範圍第 20 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(iii)之 $R^5 \sim R^8$ 為氫。
22. 依據申請專利範圍第 20 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(v)的 $R^1 \sim R^4$ 為氫。
23. 依據申請專利範圍第 20 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(iv)的 R^9 及 R^{10} 為氫，D 為羥基。
24. 依據申請專利範圍第 20 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(iv)的 R^9 及 R^{10} 為氫，D 為胺基。
25. 依據申請專利範圍第 20 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式(iii)所示化合物、該式(v)所示化合物與該式(iv)所示化合物之反應是於一觸媒存在下進行，該觸媒是選自於有機酸、無機酸或此兩者之一組合。
26. 依據申請專利範圍第 25 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該觸媒是選自於醋酸、對-甲基苯磺酸、甲基磺酸、硫酸、2-胺基苯磺酸、3-吡啶磺酸、對胺基苯磺酸、氯化氫、溴化氫、碘化氫、氟化氫、三氟乙酸、硝酸、磷酸或此等之一組合。

27. 依據申請專利範圍第 20 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該式 (iii) 所示化合物是由下式 (vi) 所示化合物與下式 (ii) 所示化合物進行反應所製得：



，於式 (vi) 及 (ii) 中， Z^1 表示鹵素原子， A^1 表示單鍵或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$ 以及 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 與該式 (iii) 的定義相同。

28. 依據申請專利範圍第 20 項所述之具有側鏈官能基的含磷化合物的製法，其中，該還原反應是在一還原劑存在下進行，該還原劑是選自於氫氣與鈀/碳之組合、聯胺與鈀/碳之組合或硼氫化鈉。

十一、圖式

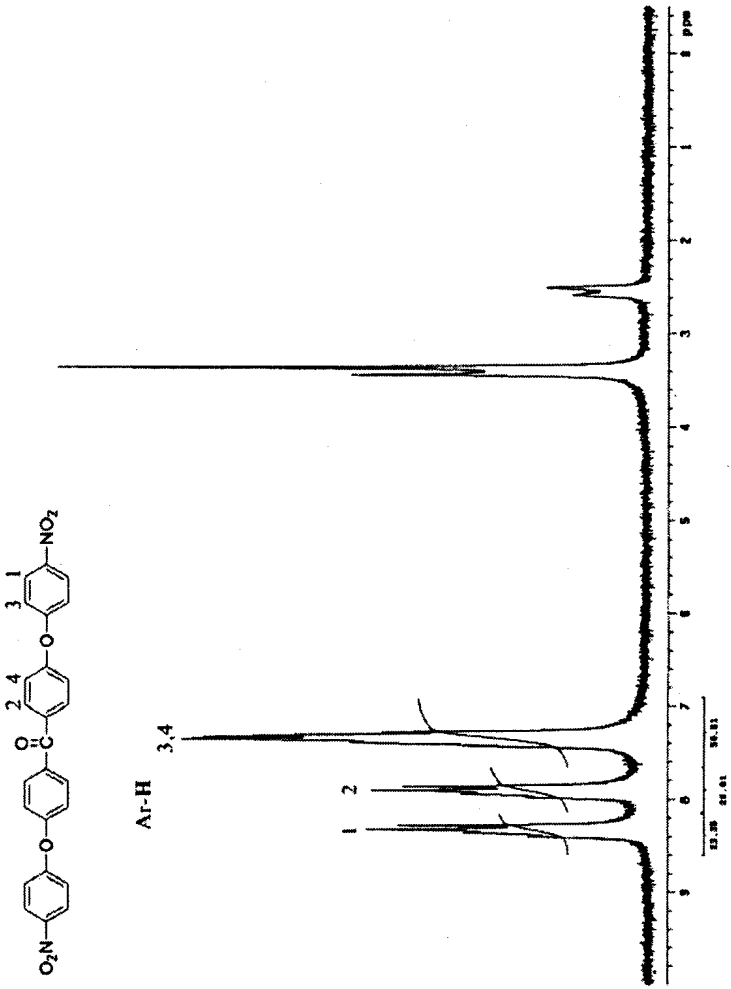


圖1

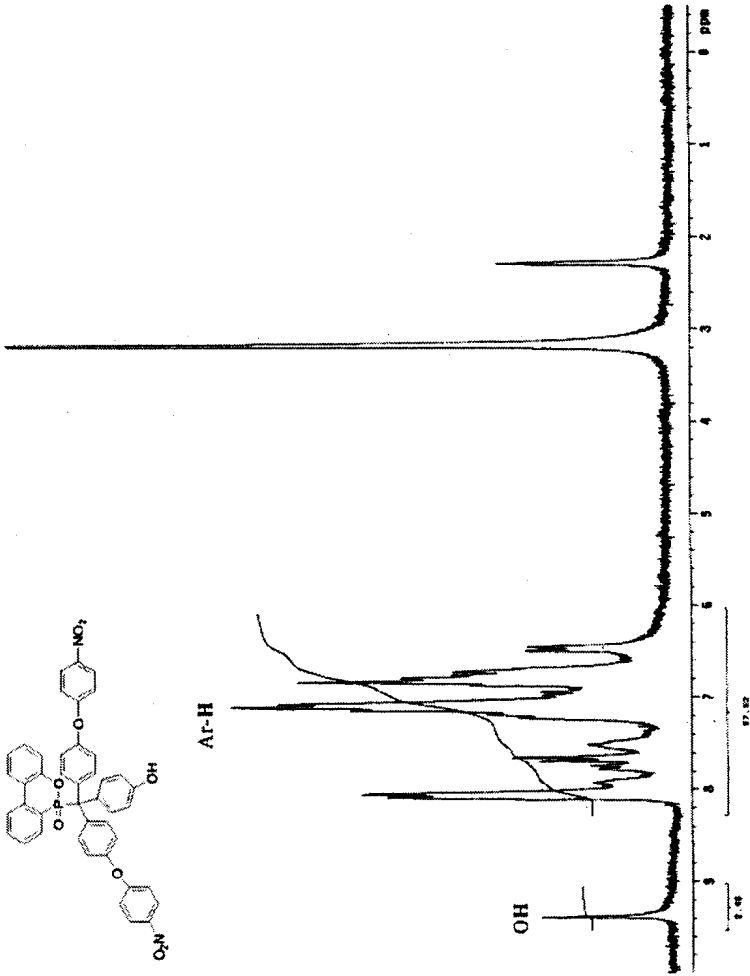


圖2

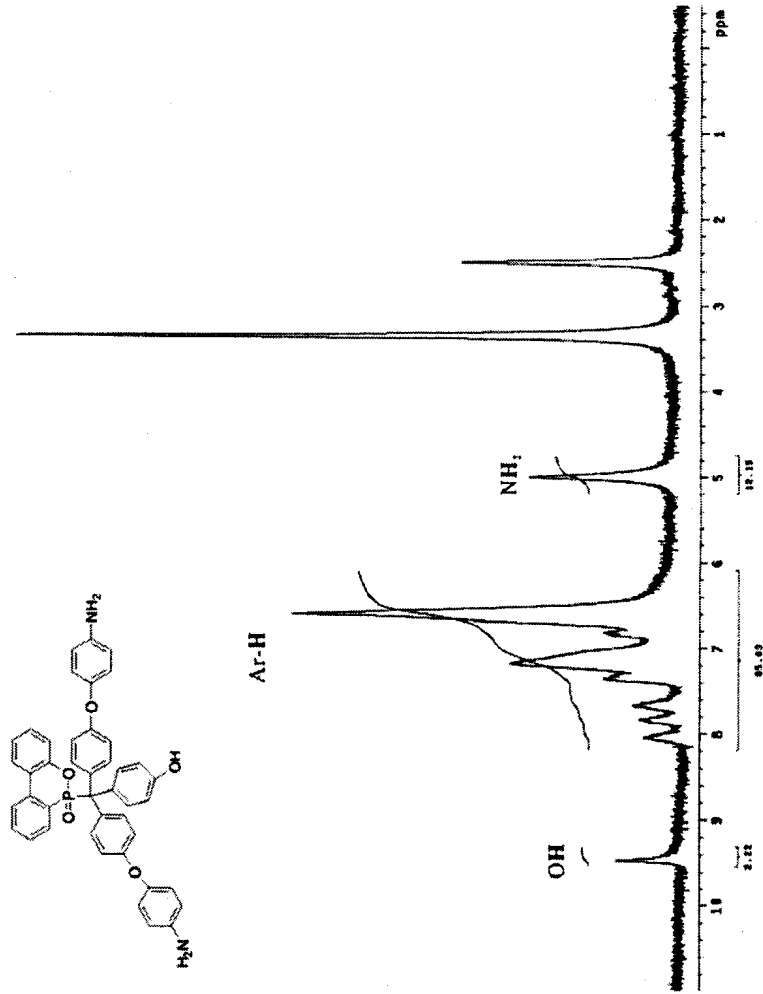


圖3

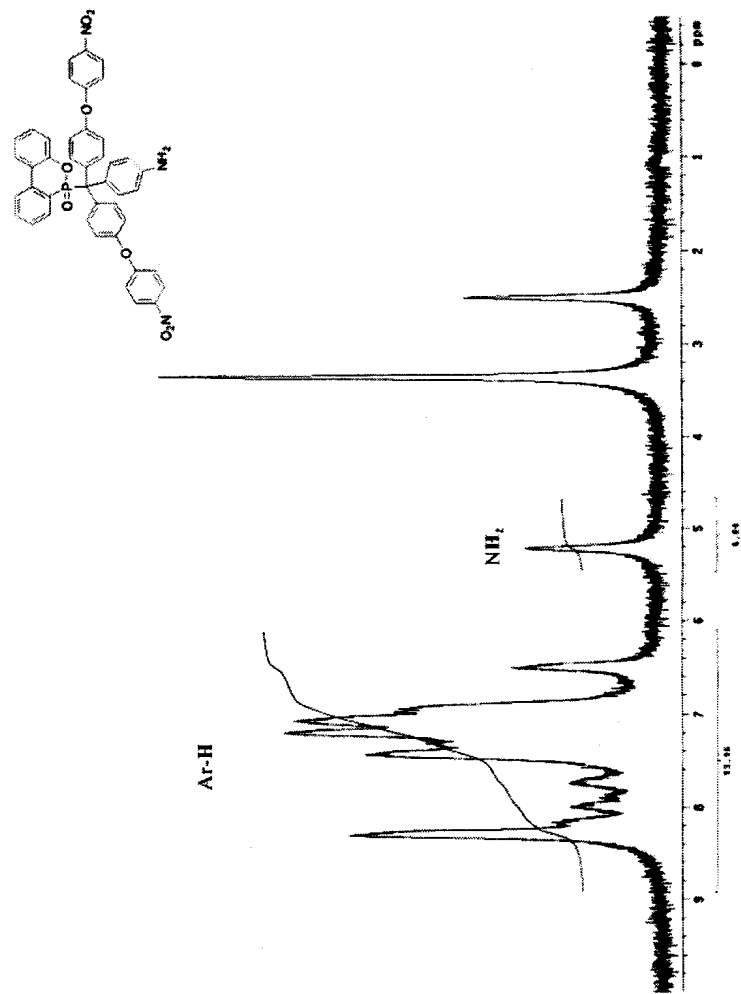


圖4

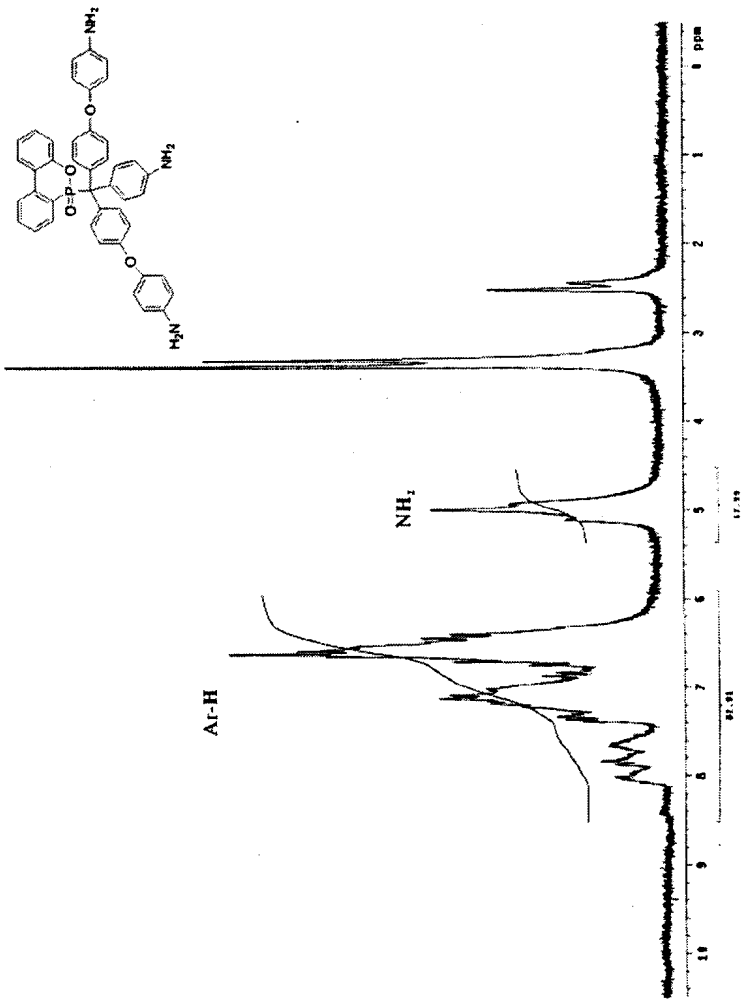


圖5

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

