



(10) 申请公布号 CN 116940548 A

(43) 申请公布日 2023.10.24

(21) 申请号 202280014129.0

(22) 申请日 2022.01.25

(30) 优先权数据

2021-021002 2021.02.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/002662 2022.01.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/172745 JA 2022.08.18

(71) 申请人 国立大学法人神户大学

地址 日本兵库县

申请人 AGC株式会社

(72) 发明人 津田明彦 冈添隆

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C07C 68/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页 附图3页

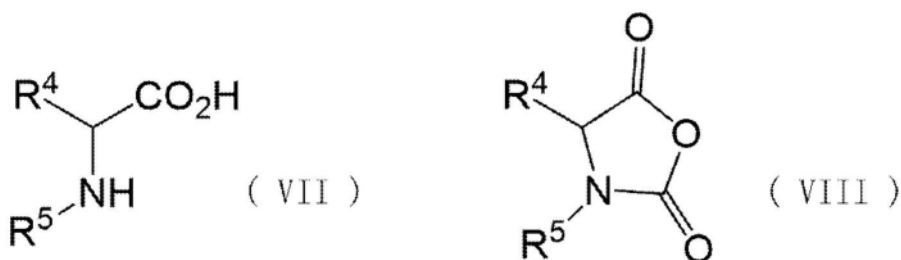
(54) 发明名称

羰基卤化物的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供相对于使用的卤代烃有效地制造羰基卤化物的方法。本发明涉及的羰基卤化物的制造方法的特征在于,包括:制备包含具有选自自由氯、溴及碘组成的组中的1种以上卤素基团的C<sub>2-4</sub>卤代烃和氧气的混合气体的工序;及使前述混合气体流动,对前述流动混合气体照射高能光的工序。

1. 一种用于制造羰基卤化物的方法,其特征在于,包括:  
制备包含具有选自氯、溴及碘组成的组中的1种以上卤素基团的C<sub>2-4</sub>卤代烃和氧气的混合气体的工序;及  
使所述混合气体流动,对所述流动混合气体照射高能光的工序。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述高能光的光源与所述流动混合气体的最短距离为1m以下。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,对所述流动混合气体照射所述高能光的时间为1秒以上且10000秒以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的方法,其中,对所述流动混合气体照射所述高能光时的温度为120℃以上且300℃以下。
5. 一种用于制造碳酸酯化合物的方法,其特征在于,包括:  
通过权利要求1~4中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及  
使醇化合物与所述羰基卤化物反应的工序,  
将所述醇化合物相对于所述C<sub>2-4</sub>卤代烃的摩尔比设为1以上。
6. 一种用于制造卤代甲酸酯化合物的方法,其特征在于,包括:  
通过权利要求1~4中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及  
使醇化合物与所述羰基卤化物反应的工序,  
使所述醇化合物相对于所述C<sub>2-4</sub>卤代烃的摩尔比小于1。
7. 一种用于制造异氰酸酯化合物的方法,其特征在于,包括:  
通过权利要求1~5中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及  
使伯胺化合物与所述羰基卤化物反应的工序,  
使所述伯胺化合物相对于所述C<sub>2-4</sub>卤代烃的摩尔比小于1。
8. 一种用于制造氨基酸-N-羧酸酐的方法,其特征在于,  
所述氨基酸-N-羧酸酐由下述式(VIII)表示,  
所述方法包括:  
通过权利要求1~4中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及  
使下述式(VII)所示的氨基酸化合物与所述羰基卤化物反应的工序,



式中,

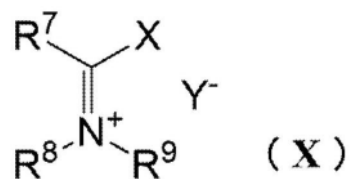
R<sup>4</sup>表示反应性基团被保护的氨基酸侧链基团,

R<sup>5</sup>表示H、或P<sup>1</sup>-[-NH-CHR<sup>6</sup>-C(=O)-]<sub>1</sub>- ,式P<sup>1</sup>-[-NH-CHR<sup>6</sup>-C(=O)-]<sub>1</sub>-

中,R<sup>6</sup>表示反应性基团被保护的氨基酸侧链,P<sup>1</sup>表示氨基的保护基团,1表示1以上的整数,1为2以上的整数时,多个R<sup>6</sup>任选彼此相同或不同。

9. 一种用于制造维尔斯梅尔试剂的方法,其特征在于,

所述维尔斯梅尔试剂为下述式(X)所示的盐,



式(X)中,

$\text{R}^7$ 表示氢原子、 $\text{C}_{1-6}$ 烷基、或任选具有取代基的 $\text{C}_{6-12}$ 芳香族烃基,

$\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 独立地表示 $\text{C}_{1-6}$ 烷基、或任选具有取代基的 $\text{C}_{6-12}$ 芳香族烃基,另外, $\text{R}^8$ 与 $\text{R}^9$ 任选一起形成4元以上且7元以下的环结构,

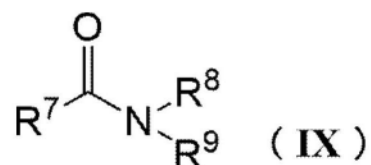
X表示选自由氯、溴及碘组成的组中的卤素基团,

$\text{Y}^-$ 表示抗衡阴离子,

所述方法包括:

通过权利要求1~4中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及

使所述羰基卤化物与下述式(IX)所示的酰胺化合物反应的工序,



式(IX)中, $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ 表示与上述相同的含义。

## 羰基卤化物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及相对于使用的卤代烃有效地制造羰基卤化物的方法。

### 背景技术

[0002] 光气等羰基卤化物作为各种化合物的合成中间体、原材料的原料是非常重要的。例如碳酸酯化合物通常由光气和醇化合物制造。

[0003] 但是,光气是容易与水反应而产生氯化氢、或有作为毒气而利用的历史等而非常有毒的物质。光气主要通过活性碳催化剂的存在下、无水氯气与高纯度一氧化碳的高发热气相反应来制造。此处使用的一氧化碳也有毒。光气的基本的制造工艺从1920年代起没有很大变化。在利用这种工艺的光气的制造中,需要昂贵且巨大的设备。然而,由于光气的高毒性,确保广泛安全性在工厂设计中是不可缺少的,这导致制造成本的增大。

[0004] 因此,本发明人等开发了在氧气存在下对卤代烃进行光照射而生成卤素和/或羰基卤化物的技术(专利文献1)。根据所述技术,通过将生成的羰基卤化物直接导入胺化合物、醇化合物中,能够进行反应,因此可以说是安全的。另外,反应中未使用的羰基卤化物也可能通过捕集器回收而不会漏出到外部。例如,本发明人等还开发了通过在氧气存在下对包含卤代烃和醇的混合物进行光照射来制造卤代羧酸酯的技术(专利文献2)。另外,本发明人等还开发了通过在氧气存在下对卤代烃、含亲核性官能团的化合物、及含碱的组合物进行光照射来制造碳酸酯衍生物的技术(专利文献3及专利文献4)。

[0005] 然而,利用上述方法制造羰基卤化物的情况下,与生成的羰基卤化物相比,残留大量的卤代烃。卤代烃由于环境负荷高,因此不能容易地废弃,不得不纯化而再利用等。

[0006] 另一方面,自古以来已知羰基卤化物会被光分解。例如专利文献5中公开了对包含作为杂质的光气的三氯化硼照射紫外线,光分解去除光气的方法。非专利文献1中也记载了光气因光照射而被分解。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2013-181028号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第2015/156245号小册子

[0011] 专利文献3:国际公开第2018/211952号小册子

[0012] 专利文献4:国际公开第2018/211953号小册子

[0013] 专利文献5:美国专利第4,405,423号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:C.W.Mostgomery等,J.Am.Chem.Soc.,1934,56,5,pp.1089-1092

### 发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 如上所述,本发明人等正在开发对卤代烃进行光照射来制造羰基卤化物的方法,

但不得不说相对于使用的卤代烃的收率低。

[0018] 因此,本发明的目的在于,提供相对于使用的卤代烃有效地制造羰基卤化物的方法。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等为了解决上述课题反复深入研究。例如,本发明人等预测,如果对气化了了的卤代烃照射高能光,则能将卤代烃有效地光分解,另一方面,生成的羰基卤化物在气相中也会迅速地进行光分解。但是,对反应条件进行了各种研究的结果发现,如果边使气化了的卤代烃流动边照射高能光,则能够意外地以高收率得到羰基卤化物,从而完成了本发明。

[0021] 以下,示出本发明。

[0022] [1]一种用于制造羰基卤化物的方法,其特征在于,包括:

[0023] 制备包含具有选自自由氯、溴及碘组成的组中的1种以上卤素基团的 $C_{2-4}$ 卤代烃和氧气的混合气体的工序;及

[0024] 使前述混合气体流动,对前述流动混合气体照射高能光的工序。

[0025] [2]根据前述[1]所述的方法,其中,前述高能光的光源与前述流动混合气体的最短距离为1m以下。

[0026] [3]根据前述[1]或[2]所述的方法,其中,对前述流动混合气体照射前述高能光的时间为1秒以上且10000秒以下。

[0027] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的方法,其中,对前述流动混合气体照射前述高能光时的温度为120℃以上且300℃以下。

[0028] [5]一种用于制造碳酸酯化合物的方法,其特征在于,包括:

[0029] 通过前述[1]~[4]中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及

[0030] 使醇化合物与前述羰基卤化物反应的工序,

[0031] 将前述醇化合物相对于前述 $C_{2-4}$ 卤代烃的摩尔比设为1以上。

[0032] [6]一种用于制造卤代甲酸酯化合物的方法,其特征在于,包括:

[0033] 通过前述[1]~[4]中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及

[0034] 使醇化合物与前述羰基卤化物反应的工序,

[0035] 使前述醇化合物相对于前述 $C_{2-4}$ 卤代烃的摩尔比小于1。

[0036] [7]一种用于制造异氰酸酯化合物的方法,其特征在于,包括:

[0037] 通过前述[1]~[4]中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及

[0038] 使伯胺化合物与前述羰基卤化物反应的工序,

[0039] 使前述伯胺化合物相对于前述 $C_{2-4}$ 卤代烃的摩尔比小于1。

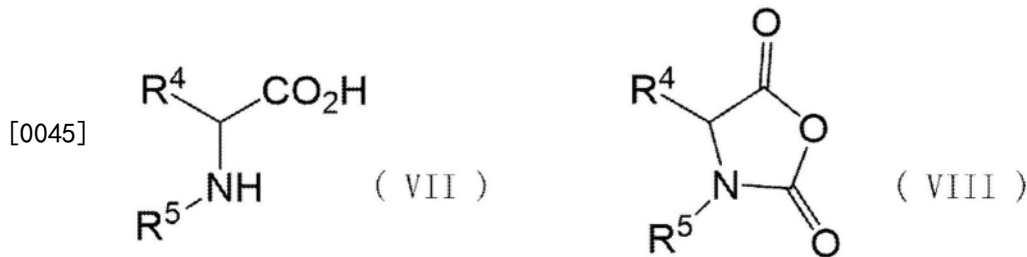
[0040] [8]一种用于制造氨基酸-N-羧酸酐的方法,其特征在于,

[0041] 前述氨基酸-N-羧酸酐由下述式(VIII)表示,

[0042] 所述方法包括:

[0043] 通过前述[1]~[4]中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及

[0044] 使下述式(VII)所示的氨基酸化合物与前述羰基卤化物反应的工序。



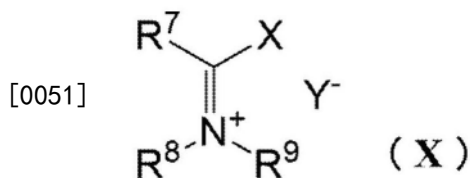
[0046] [式中,

[0047]  $R^4$ 表示反应性基团被保护的氨基酸侧链基团,

[0048]  $R^5$ 表示H、或 $P^1-[-NH-CHR^6-C(=O)-]_1-$ (式中, $R^6$ 表示反应性基团被保护的氨基酸侧链, $P^1$ 表示氨基的保护基团,1表示1以上的整数,1为2以上的整数时,多个 $R^6$ 任选彼此相同或不同)。

[0049] [9]一种用于制造维尔斯梅尔试剂(Vilsmeier试剂)的方法,其特征在于,

[0050] 前述维尔斯梅尔试剂为下述式(X)所示的盐,



[0052] [式中,

[0053]  $R^7$ 表示氢原子、 $C_{1-6}$ 烷基、或任选具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烃基,

[0054]  $R^8$ 和 $R^9$ 独立地表示 $C_{1-6}$ 烷基、或任选具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烃基,另外, $R^8$ 与 $R^9$ 任选一起形成4元以上且7元以下的环结构,

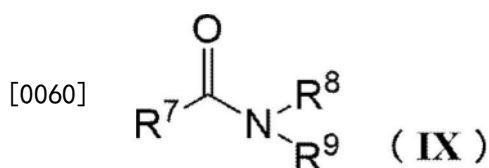
[0055] X表示选自由氯、溴及碘组成的组中的卤素基团,

[0056] Y表示抗衡阴离子。]

[0057] 所述方法包括:

[0058] 通过前述[1]~[4]中任一项所述的方法制造羰基卤化物的工序;及

[0059] 使前述羰基卤化物与下述式(IX)所示的酰胺化合物反应的工序。



[0061] [式中, $R^7 \sim R^9$ 表示与上述相同的含义。]

[0062] 发明的效果

[0063] 根据本发明方法,能够相对于使用的卤代烃有效地制造羰基卤化物,能够有效利用环境负荷高、使用或处理受限制的卤代烃。因此,本发明作为能够有效利用卤代烃和有效地制造光气等羰基卤化物的技术,在产业上有用。

## 附图说明

[0064] 图1为示出本发明中使用的反应系统的构成的一例的示意图。

[0065] 图2为示出本发明中使用的反应系统的构成的一例的示意图。

- [0066] 图3为示出本发明中使用的反应系统的构成的一例的示意图。
- [0067] 图4为示出本发明中使用的反应系统的构成的一例的示意图。
- [0068] 图5为示出本发明中使用的反应系统的构成的一例的示意图。
- [0069] 图6为示出本发明中使用的反应系统的构成的一例的示意图。

### 具体实施方式

[0070] 以下,以每个工序说明本发明方法,但本发明不限于以下的具体例。

[0071] 1.混合气体制备工序

[0072] 本工序中,制备包含具有选自自由氯、溴及碘组成的组中的1种以上卤素基团的 $C_{2-4}$ 卤代烃和氧气的混合气体。

[0073] 本发明中使用的 $C_{2-4}$ 卤代烃是碳数为2以上且4以下的烃,且具有选自自由氯、溴及碘组成的组中的1种以上卤素基团。所述 $C_{2-4}$ 卤代烃可能被氧气和高能光分解而转化成羰基卤化物或羰基卤化物样化合物。

[0074] 如上所述,认为本发明中 $C_{2-4}$ 卤代烃被高能光和氧气分解,生成羰基卤化物、或发挥与羰基卤化物同等的作用的羰基卤化物样化合物。作为 $C_{2-4}$ 卤代烃,优选 $C_2$ 卤代烃,更优选卤代乙烷及卤代乙烯。对于 $C_{2-4}$ 卤代烃,为了分解更容易进行,优选具有1个以上不饱和键的烯烃或炔烃。作为 $C_{2-4}$ 卤代烃,更优选 $C_{2-4}$ 多卤代烃,另外,优选全部氢原子被卤素基团取代的 $C_{2-4}$ 全卤代烃,更优选 $C_2$ 全卤代烃。进而,也有可能卤素基团随着分解而转移,优选同一碳上具有2个以上卤素基团的卤代烃。另外,从气化容易进行的观点出发,优选 $C_{2-4}$ 氯代烃、更优选 $C_{2-3}$ 氯代烃、进一步更优选 $C_2$ 氯代烃。

[0075] 作为具体的 $C_{2-4}$ 卤代烃,例如可以举出1,1,2-三氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷等卤代乙烷;1,1,2-三氯乙烯、1,1,2-三溴乙烯等卤代乙烯;1,1,1,3-四氯丙烷等卤代丙烷;六氯乙烷、六溴乙烷等全卤代烷烃;四氯乙烯、四溴乙烯等全卤代乙烯等。

[0076]  $C_{2-4}$ 卤代烃根据目标化学反应、期望的产物适宜选择即可,另外,可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。另外,优选地,根据制造目标化合物使用仅1种 $C_{2-4}$ 卤代烃。 $C_{2-4}$ 卤代烃中,从气化、成本的观点出发,优选具有氯基的 $C_{2-4}$ 卤代烃。

[0077] 通常的 $C_{2-4}$ 卤代烃制品中有时包含醇、胺等阻碍 $C_{2-4}$ 卤代烃制品分解的稳定剂。本发明中,为了对 $C_{2-4}$ 卤代烃制品进行氧化光分解,可以使用去除了稳定剂的 $C_{2-4}$ 卤代烃制品。通过使用去除了稳定剂的 $C_{2-4}$ 卤代烃制品,有以下可能性:能够使用能量比较低的高能光、或能够减少高能光的照射时间等,能更有效地分解 $C_{2-4}$ 卤代烃制品。从 $C_{2-4}$ 卤代烃制品中去除稳定剂的方法没有特别限定,例如可以将 $C_{2-4}$ 卤代烃制品用水清洗而去除水溶性的稳定剂后,进行干燥。

[0078] 作为本发明方法中使用的 $C_{2-4}$ 卤代烃,可以适宜使用出于化学纤维、金属的清洗等目的在工业上使用、另外在其它化学合成过程中副产的四氯乙烯( $Cl_2C=CCl_2$ )。例如可以将暂时作为溶剂使用的 $C_{2-4}$ 卤代烃回收并进行再利用。此时,若包含大量的杂质、水,则可能有阻碍反应的担心,因此优选某种程度地进行纯化。例如,优选通过水洗去除水、水溶性杂质后,利用无水硫酸钠、无水硫酸镁等进行脱水。但是,认为即使包含1质量%左右的水,反应也进行,因此无需进行会降低生产率那样的过度的纯化。作为所述水含量,更优选0.5质

量%以下,进一步优选0.2质量%以下,更进一步优选0.1质量%以下。作为水含量,优选检测限以下或0质量%。另外,上述再利用 $C_{2-4}$ 卤代烃中可以包含 $C_{2-4}$ 卤代烃的分解物等。

[0079] 特别是 $C_{2-4}$ 卤代烃在常温常压下不为液体的情况下,可以在 $C_{2-4}$ 卤代烃中组合使用溶剂。另外,溶剂也有可能促进 $C_{2-4}$ 卤代烃的分解。进而,溶剂也有可能抑制因 $C_{2-4}$ 卤代烃的氧化光分解而生成的羰基卤化物或羰基卤化物样化合物的分解。作为溶剂,优选能够适度溶解 $C_{2-4}$ 卤代烃、并且不阻碍 $C_{2-4}$ 卤代烃的分解的溶剂。作为所述溶剂,例如可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂;乙酸乙酯等酯系溶剂;正己烷等脂肪族烃溶剂;苯、甲苯、二甲苯、苯甲腈等芳香族烃溶剂;二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂;乙腈等腈系溶剂。

[0080] 组合使用溶剂的情况下,适宜调整溶剂的用量即可,例如,可以将 $C_{2-4}$ 卤代烃相对于 $C_{2-4}$ 卤代烃和溶剂的合计的比例调整为50质量%以上。作为该比例,优选60质量%以上或70质量%以上、更优选80质量%以上或90质量%以上。

[0081] 作为氧源,为包含氧气的气体即可,例如可以使用空气、经纯化的氧气。经纯化的氧气可以与氮气、氩气等非活性气体混合使用。从成本、容易性的方面出发,也可以使用空气。从提高基于高能光照射的 $C_{2-4}$ 卤代烃的分解效率的观点出发,作为氧气源使用的含氧气体中的氧气含有率优选为约15体积%以上且100体积%以下。另外,也优选除不可避免的杂质以外,实质上仅使用氧气。氧气含有率根据上述 $C_{2-4}$ 卤代烃等的种类来适宜确定即可。例如,使用四氯乙烯等氯代烃作为上述 $C_{2-4}$ 卤代烃的情况下,氧气含有率优选为15体积%以上且100体积%以下,使用溴代烃化合物的情况下,氧气含有率优选为90体积%以上且100体积%以下。需要说明的是,即使使用氧气(氧气含有率100体积%)的情况下,也可以通过调节向反应体系内的氧气流量而将氧气含有率控制为上述范围内。作为氧气源,可以使用干燥空气,但即使为包含水蒸气的空气,也不会过度阻碍反应,因此,可以使用不调节水蒸气含量的空气。需要说明的是,空气中的氧浓度约为21体积%,相对于氧气源的氧浓度也可以调整为 $20 \pm 5$ 体积%。作为该比例,优选 $20 \pm 2$ 体积%。使用空气作为氧气源的情况下,通过氧气以外的空气成分吸收过剩的高能光、或稀释生成的羰基卤化物,从而有能够抑制生成的羰基卤化物的分解的可能性。

[0082] 本工序中,制备包含气体状的 $C_{2-4}$ 卤代烃和氧气的混合气体。混合气体的制备条件没有特别限制,例如如图1所示,将具备光源1和浴3的光反应容器2的浴温度事先设定为 $C_{2-4}$ 卤代烃的沸点以上后,向光反应容器2导入 $C_{2-4}$ 卤代烃进行气化。为了促进 $C_{2-4}$ 卤代烃的气化,可以用搅拌子4对导入的 $C_{2-4}$ 卤代烃进行搅拌。可以与 $C_{2-4}$ 卤代烃的气化一同,向光反应容器2的气相导入规定流量的含氧气体,在光反应容器2内制备包含 $C_{2-4}$ 卤代烃和氧气的混合气体。

[0083] 或者,如图2~6所示,用注射器泵11将规定流量的 $C_{2-4}$ 卤代烃送达至加热器13,加热至沸点以上使其气化,将用质量流量控制器12调整为规定流量的含氧气体和气化的 $C_{2-4}$ 卤代烃混合,可以得到混合气体。

[0084] 前述混合气体中的气化 $C_{2-4}$ 卤代烃与氧气的比例在良好地制造羰基卤化物的范围内适宜调整即可。例如,使 $C_{2-4}$ 卤代烃和氧气流动并混合的情况下,可以将含氧气体中所含的氧气的流量相对于混合气体中的 $C_{2-4}$ 卤代烃的流量的比设为0.1以上且10以下。若该比为0.1以上,则能够将 $C_{2-4}$ 卤代烃充分氧化光分解。另一方面,若该比为10以下,则能够充分地

抑制生成的羰基卤化物的进一步的氧化光分解。作为该比,优选为0.2以上,更优选0.4以上,更进一步优选0.5以上,另外,优选8以下,更优选6以下。特别是,若该比为0.5以上,则有可能能够更有效地抑制副产物的产生、由副产物带来的反应系统故障。

[0085] 向包含气化的 $C_{2-4}$ 卤代烃的气相导入含氧气体的情况下,优选使用能够将 $C_{2-4}$ 卤代烃充分氧化光分解的量的氧气。例如,可以将相对于1摩尔的 $C_{2-4}$ 卤代烃的每1分钟的氧气的流量设为0.1L以上且100L以下。作为该比例,优选1L以上、更优选5L以上、进一步更优选10L以上。

[0086] 2.氧化光分解工序

[0087] 本工序是:通过边使包含 $C_{2-4}$ 卤代烃和氧气的混合气体流动,边在气相中对流动混合气体照射高能光,从而使 $C_{2-4}$ 卤代烃氧化光分解而得到羰基卤化物的工序。

[0088] 作为对流动混合气体照射的高能光,优选包含短波长光的光,更优选包含紫外线的光,更详细而言,优选包含180nm以上且500nm以下的波长的光的光、及峰波长包含于180nm以上且500nm以下的范围的光。需要说明的是,适当确定高能光的波长即可,更优选400nm以下,进一步优选300nm以下,也优选峰波长包含于这些范围的光。照射光包含前述波长范围的光的情况下,能够效率良好地将 $C_{2-4}$ 卤代烃氧化光分解。例如,可以使用包含波长280nm以上且315nm以下的UV-B和/或波长180nm以上且280nm以下的UV-C的光,优选使用包含波长180nm以上且280nm以下的UV-C的光,也优选峰波长包含于这些范围的光。

[0089] 本发明中,由于对气体状态的 $C_{2-4}$ 卤代烃进行氧化光分解,因此即使是比较低能量的高能光,也有可能将 $C_{2-4}$ 卤代烃氧化光分解。特别是在使用不含稳定剂的 $C_{2-4}$ 卤代烃的情况下等,即使是比较低能量的高能光,也有可能将 $C_{2-4}$ 卤代烃氧化光分解。作为比较低能量的高能光,可以举出峰波长包含于可见光波长区域的光。作为所述可见光波长区域,可以举出350nm以上且830nm以下,优选360nm以上,更优选380nm以上,更进一步优选400nm以上,另外,优选800nm以下,更优选780nm以下,更优选500nm以上。

[0090] 光照射的手段只要能够照射前述波长的光,就没有特别限定,作为波长区域包含这种波长范围的光的光源,例如可以举出太阳光、低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、化学灯、黑光灯、金属卤化物灯、LED灯等。从反应效率、成本的方面出发,优选使用低压汞灯。

[0091] 照射光的强度等条件根据 $C_{2-4}$ 卤代烃等适当设定即可,例如作为从光源至流动混合气体的最短距离位置处的所期望的光强度,也取决于实施规模、照射光的波长等,优选 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上且 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下。例如,在照射光的波长比较短的情况下,作为该光强度,更优选 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下或 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下,更进一步优选 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下或 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下。在照射光的波长比较长的情况下,作为该光强度,更优选 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上或 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上,可以为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上或 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上。另外,作为光源与流动混合气体的最短距离,优选1m以下,更优选50cm以下,更进一步优选10cm以下或5cm以下。该最短距离的下限没有特别限制,可以为0cm,即,使光源存在于流动混合气体中。

[0092] 对流动混合气体照射高能光的方式没有特别限制,例如可以如图1所示,构筑内部具有光源1的光反应容器2,在光反应容器2中使 $C_{2-4}$ 卤代烃气化,进而边向光反应容器2内导入含氧气体边从光源1照射高能量光。可以如图5、6所示,向光反应容器2内供给气化的 $C_{2-4}$ 卤代烃和含氧气体。或者,可以如图2~4所示,构筑在光源周围配置1个以上的反应管、或者

在两端部具有气体入口和气体出口且在内部插入有光源的流动光反应装置14,使混合气体在流动光反应装置14中流通。为了对流动光反应装置14中的混合气体有效地照射高能光,也可以在光源周围线圈状地卷绕反应管。另外,为了维持C<sub>2-4</sub>卤代烃的气体状态,可以在流动光反应装置14设置加热手段。作为该加热手段,可举出能够浸渍流动光反应装置14中的一部分或全部的温浴、能够加热流动光反应装置14的外部的一部分或全部的加热器。

[0093] 认为气化的C<sub>2-4</sub>卤代烃被氧气和高能光氧化性地光分解为羰基卤化物。但是,也已知羰基卤化物被高能光分解。因此,调整高能光的照射条件使得生成的羰基卤化物不过度分解是重要的。

[0094] 例如,作为对前述流动混合气体照射前述高能光的时间,也取决于照射光的波长、反应温度,但优选1秒以上且2000秒以下。所谓照射高能光的时间,也可以是用于对流动混合气体连续照射高能光的光反应容器中的流动混合气体的滞留时间。如果该时间为1秒以上,则能够更可靠地将气化的卤代甲烷氧化光分解,如果为2000秒以下,则能够更可靠地抑制生成的羰基卤化物的过度分解。作为该时间,优选5秒以上,更优选10秒以上,更进一步优选20秒以上或30秒以上,另外,优选1500秒以下、1000秒以下、500秒以下或300秒以下,更优选100秒以下,更进一步优选60秒以下或50秒以下。另外,使用不含稳定剂的C<sub>2-4</sub>卤代烃的情况下等,通过使用较长波长的光,能够进一步抑制生成的羰基卤化物的分解。该情况下,可以在1秒以上且10000秒以下的范围内调整光照射时间。作为该光照射时间,从制造效率的观点出发,优选5000秒以下,更优选1000秒以下。

[0095] 高能光的照射时间越长,C<sub>2-4</sub>卤代烃的分解效率越高,但生成的羰基卤化物有进一步氧化光分解的可能性。但是,通过将混合气体中的氧浓度调节得较低,有可能能够在抑制羰基卤化物的进一步氧化光分解的同时,将C<sub>2-4</sub>卤代烃氧化光分解。例如,将混合气体中的氧浓度调整为15±5体积%、优选15±2体积%的情况下,也可以将对混合气体的光照射时间调整为50秒以上、100秒以上、150秒以上、200秒以上、500秒以上或1000秒以上。

[0096] 用于对流动混合气体照射高能光的光反应器中的流动混合气体的流速优选也考虑光反应器的内部体积来确定。例如,光反应器的内部体积大时,有混合气体的滞留时间变长的倾向,因此优选加快流速,相反该内部体积小,优选将混合气体的流速调整得较慢。具体而言,光反应器的内部体积(L)/流动混合气体的流速(L/秒)与光反应器中的流动混合气体的滞留时间(秒)相当,因此,可以根据所期望的滞留时间和光反应器的内部体积确定流动混合气体的流速。需要说明的是,图1所示的方式中,流动混合气体的流速可以视为与含氧气体的流速相同。

[0097] 另外,作为光反应器内的流动混合气体的线速度,可以调整为0.001m/分钟以上且100m/分钟以下左右。若该线速度为0.001m/分钟以上,则能够通过气相反应更可靠地抑制由C<sub>2-4</sub>卤代烃生成的羰基卤化物的光分解,若为100m/分钟以下,则能够更可靠地获得对于从C<sub>2-4</sub>卤代烃转化为羰基卤化物而言充分的时间。该线速度可以用通过光反应器内的流动混合气体的速度除以光反应器内的截面积来计算。光反应器内的截面积不固定的情况下,该截面积可以视为流动混合气体的移动方向上的光反应器的截面积的平均值。该平均值可以通过用光反应器内的体积除以光反应器内的流动混合气体的移动方向的长度来求出。作为该线速度,优选0.01m/分钟以上、更优选0.1m/分钟以上,另外,优选50m/分钟以下或20m/分钟以下、更优选10m/分钟以下或5m/分钟以下、进一步更优选1m/分钟以下或0.5m/分钟以

下。

[0098] 对气化的 $C_{2-4}$ 卤代烃照射高能光时的温度在能够维持 $C_{2-4}$ 卤代烃的气化且能够抑制生成的羰基卤化物的过度分解的范围内适宜调整即可,例如,可以设为 $100^{\circ}\text{C}$ 以上且 $300^{\circ}\text{C}$ 以下。作为该温度,优选 $110^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选 $120^{\circ}\text{C}$ 以上,另外,优选 $250^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选 $200^{\circ}\text{C}$ 以下。该温度根据向反应容器导入的气化 $C_{2-4}$ 卤代烃和/或含氧气体的温度来调整即可。另外,为了维持反应容器中的混合气体的温度,可以用热介质对反应容器进行加热。

[0099] 对 $C_{2-4}$ 卤代烃照射高能光时,包含 $C_{2-4}$ 卤代烃和氧气的混合气体可以不进行加压,但至少加压至混合气体能够通过反应容器的程度。另外,通过混合气体的加压有时也改善生产率。反应容器内的混合气体的表压可以调整为 $0\text{MPaG}$ 以上且 $2\text{MPaG}$ 以下,优选 $1\text{MPaG}$ 以下,更优选 $0.5\text{MPaG}$ 以下。

[0100] 认为通过本工序, $C_{2-4}$ 卤代烃被氧化光分解而生成羰基卤化物 $[\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}(\text{X}$ 表示选自自由氯、溴及碘组成的组中的1种以上卤素基团。)]。另外,也认为不仅生成羰基卤化物,而且生成发挥与羰基卤化物同样的作用的羰基卤化物样化合物。本发明所述的羰基卤化物也包括所述羰基卤化物样化合物。以下,针对使用羰基卤化物的反应的代表例进行说明。

[0101] 3. 后反应工序-碳酸酯化合物的制造

[0102] 通过使羰基卤化物与醇化合物反应,能够制造碳酸酯化合物。

[0103] 反应的方式没有特别限制,例如,可以如图1所示,通过导入的含氧气体将在光反应容器2中生成的羰基卤化物从光反应容器2中驱出,通过冷却管5-1,向反应容器6中的包含醇化合物的组合物中吹入。此时,冷却管的温度优选进行调整使得生成的羰基卤化物能够通过。例如,羰基卤化物中,光气的沸点为 $8.2^{\circ}\text{C}$ ,因此生成光气的情况下,冷却管5-1的温度优选设定为 $10^{\circ}\text{C}$ 以上。如图5、6所示,可以将包含羰基卤化物的气体不通过冷却管地向包含醇化合物的组合物中吹入。另外,如图2所示,在反应容器16中向包含醇化合物的组合物吹入包含生成的羰基卤化物的气体即可。此时,为了抑制 $C_{2-4}$ 卤代烃的液化,优选对流动光反应装置14进行加热。进而,可以如图3和图4所示,向能够调节温度的线圈反应装置19导入醇化合物,在线圈反应装置中使羰基卤化物与醇化合物反应。此时,可以调节线圈反应装置的温度,使醇化合物气化,使羰基卤化物与醇化合物在气相中进行反应。

[0104] 所谓醇化合物,为具有羟基的有机化合物,例如可以举出下述式(I)所示的一元醇化合物、或下述式(II)所示的二元醇化合物。以下,有时将式x所示的化合物简写为“化合物x”。例如,有时将“式(I)所示的一元醇化合物”简写为“一元醇化合物(I)”。

[0105]  $\text{R}^1-\text{OH} \cdot \cdot \cdot$  (I)

[0106]  $\text{HO}-\text{R}^2-\text{OH} \cdot \cdot \cdot$  (II)

[0107] [式中, $\text{R}^1$ 表示一价有机基团, $\text{R}^2$ 表示二价有机基团。]

[0108] 有机基团只要是对本工序中的反应为惰性的基团即可,没有特别限制,例如可以举出任选具有取代基的 $C_{1-10}$ 脂肪族烃基、任选具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烃基、任选具有取代基的杂芳基、2以上且5以下的任选具有取代基的 $C_{1-10}$ 脂肪族烃基及任选具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烃基键合而成的有机基团、以及2以上且5以下的任选具有取代基的 $C_{1-10}$ 脂肪族烃基及任选具有取代基的杂芳基键合而成的有机基团。

[0109] 作为 $C_{1-10}$ 脂肪族烃基,例如可以举出 $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基、 $C_{3-10}$ 环状脂肪族烃基、及2以上且5以下的 $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基及 $C_{3-10}$ 环状脂肪族烃基键合而成的有机基团。

[0110] “ $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基”是指碳数1以上且10以下的直链状或支链状的饱和或不饱和脂肪族烃基。例如作为一价 $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基,可以举出 $C_{1-10}$ 烷基、 $C_{2-10}$ 烯基、及 $C_{2-10}$ 炔基。

[0111] 作为 $C_{1-10}$ 烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、2,2-二甲基乙基、正戊基、正己基、2-己基、3-己基、4-甲基-2-戊基、正庚基、正辛基、正癸基等。优选为 $C_{2-8}$ 烷基,更优选为 $C_{4-6}$ 烷基。

[0112] 作为 $C_{2-10}$ 烯基,例如可以举出乙烯基(vinyl)、1-丙烯基、2-丙烯基(烯丙基)、丁烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基等。优选 $C_{2-8}$ 烯基,更优选 $C_{4-6}$ 烯基。

[0113] 作为 $C_{2-10}$ 炔基,例如可以举出乙炔基、丙炔基、丁炔基、己炔基、辛炔基、十五炔基等。优选 $C_{2-8}$ 炔基,更优选 $C_{2-6}$ 炔基。

[0114] “ $C_{3-10}$ 环状脂肪族烃基”是指碳数1以上且10以下的环状的饱和或不饱和脂肪族烃基。例如作为一价 $C_{3-10}$ 环状脂肪族烃基,可以举出 $C_{3-10}$ 环烷基、 $C_{4-10}$ 环烯基、及 $C_{4-10}$ 环炔基。

[0115] 作为2以上且5以下的 $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基及 $C_{3-10}$ 环状脂肪族烃基键合而成的有机基团,可以举出例如 $C_{3-10}$ 一价环状脂肪族烃基- $C_{1-10}$ 二价链状脂肪族烃基、 $C_{1-10}$ 一价链状脂肪族烃基- $C_{3-10}$ 二价环状脂肪族烃基- $C_{1-10}$ 二价链状脂肪族烃基。

[0116] “ $C_{6-12}$ 芳香族烃基”是指碳数为6以上且12以下的芳香族烃基。例如,一价 $C_{6-12}$ 芳香族烃基为苯基、茛基、萘基、联苯基等,优选为苯基。

[0117] 所谓“杂芳基”是指,具有至少1个氮原子、氧原子或硫原子等杂原子的5元环芳香族杂环基、6元环芳香族杂环基或稠环芳香族杂环基。例如可以举出吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻吩基、呋喃基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑等一价5元环杂芳基;吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等一价6元环杂芳基;吡啶基、异吡啶基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并吡喃基(chromenyl)等一价稠环芳香族杂环基。

[0118] 作为“2以上且5以下的 $C_{1-10}$ 脂肪族烃基及 $C_{6-12}$ 芳香族烃基键合而成的有机基团”,例如可以举出 $C_{6-12}$ 芳香族烃基- $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基、 $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基- $C_{6-12}$ 芳香族烃基、 $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基- $C_{6-12}$ 芳香族烃基- $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基、及 $C_{6-12}$ 芳香族烃基- $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基- $C_{6-12}$ 芳香族烃基,作为“2以上且5以下的 $C_{1-10}$ 脂肪族烃基及杂芳基键合而成的有机基团”,例如可以举出杂芳基- $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基、 $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基-杂芳基、 $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基-杂芳基- $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基、及杂芳基- $C_{1-10}$ 链状脂肪族烃基-杂芳基。

[0119] 作为 $C_{1-10}$ 脂肪族烃基任选具有的取代基,例如可以举出选自自由卤素基团、硝基及氰基组成的组中的1个以上的取代基,优选卤素基团。作为 $C_{6-12}$ 芳香族烃基及杂芳基任选具有的取代基,可以举出例如选自自由 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 烷氧基、卤素基团、硝基及氰基组成的组中的1个以上的取代基,优选卤素基团。作为“卤素基团”,可以举出氟、氯、溴、及碘,优选氟。

[0120] 另外,醇化合物也可以分为必须具有氟基作为取代基的氟代醇化合物、和未被氟基取代的非氟代醇。非氟代醇的作为取代基而任选具有的卤素基团为选自氯、溴、及碘中的1种以上的卤素基团。需要说明的是,具有氟基作为取代基的基团“R<sup>x</sup>”可以标记为“R<sub>F</sub><sup>x</sup>”。

[0121] “ $C_{1-6}$ 烷基”是指碳数1以上且6以下的直链状或支链状的一元饱和脂肪族烃基。例如为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基等。优选为 $C_{1-4}$ 烷基,更优选为 $C_{1-2}$ 烷基,更进一步优选为甲基。

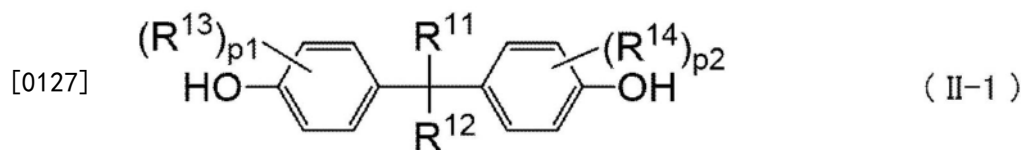
[0122] “C<sub>1-6</sub>烷氧基”是指碳数1以上且6以下的直链状或支链状的饱和脂肪族烃氧基。例如为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等,优选为C<sub>1-4</sub>烷氧基,更优选为C<sub>1-2</sub>烷氧基,更进一步优选为甲氧基。

[0123] 一元醇化合物(I)可以为氟代醇化合物。作为一元氟代醇化合物(I),例如可以举出二氟乙醇、三氟乙醇等氟化乙醇;单氟丙醇、二氟丙醇、三氟丙醇、四氟丙醇、五氟丙醇、六氟丙醇等氟丙醇。

[0124] 作为二价有机基团,可以举出与一价有机基团的例示相当的二价有机基团。例如与作为一价有机基团的C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>2-10</sub>烯基、及与C<sub>2-10</sub>炔基相当的二价有机基团为C<sub>1-10</sub>烷二基、C<sub>2-10</sub>烯二基、及C<sub>2-10</sub>炔二基。

[0125] 另外,二价有机基团可以为二价(聚)亚烷基二醇基 $[-O-R^2-]_n$  [式中,R<sup>2</sup>表示<sub>1-8</sub>烷二基,n表示1以上且50以下的整数。]。

[0126] 进而,作为二元醇化合物(II),例如可以举出以下的二元醇化合物(II-1)。



[0128] [式中,

[0129] R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>独立地表示H、C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>1-6</sub>氟烷基或C<sub>6-12</sub>芳香族烃基,或者一起形成任选被C<sub>1-6</sub>烷基取代的C<sub>3-6</sub>环烷基,

[0130] R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地表示H、C<sub>1-6</sub>烷基、或C<sub>6-12</sub>芳香族烃基,p1或p2为2以上的整数时,多个R<sup>13</sup>或R<sup>14</sup>任选彼此相同或不同,

[0131] p1和p2独立地表示0以上且4以下的整数。

[0132] 作为二价非氟代醇化合物(II-1),具体而言,可以举出例如2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、双(4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷,优选2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。

[0133] 二元醇化合物(II)可以为氟代醇化合物。作为二元氟代醇化合物(II),可以举出例如氟代乙二醇;单氟丙二醇、二氟丙二醇等氟代丙二醇;单氟丁二醇、二氟丁二醇、三氟丁二醇、四氟丁二醇等氟代丁二醇;单氟戊二醇、二氟戊二醇、三氟戊二醇、四氟戊二醇、五氟戊二醇、六氟戊二醇等氟代戊二醇;单氟己二醇、二氟己二醇、三氟己二醇、四氟己二醇、五氟己二醇、六氟己二醇、七氟己二醇、八氟己二醇等氟代己二醇;单氟庚二醇、二氟庚二醇、三氟庚二醇、四氟庚二醇、五氟庚二醇、六氟庚二醇、七氟庚二醇、八氟庚二醇、九氟庚二醇、十氟庚二醇等氟代庚二醇;单氟辛二醇、二氟辛二醇、三氟辛二醇、四氟辛二醇、五氟辛二醇、六氟辛二醇、七氟辛二醇、八氟辛二醇、九氟辛二醇、十氟辛二醇、十一氟辛二醇、十二氟辛二醇等氟代辛二醇;单氟壬二醇、二氟壬二醇、三氟壬二醇、四氟壬二醇、五氟壬二醇、六氟壬二醇、七氟壬二醇、八氟壬二醇、九氟壬二醇、十氟壬二醇、十一氟壬二醇、十二氟壬二醇、十三氟壬二醇、十四氟壬二醇等氟代壬二醇;单氟癸二醇、二氟癸二醇、三氟癸二醇、四氟癸二醇、五氟癸二醇、六氟癸二醇、七氟癸二醇、八氟癸二醇、九氟癸二醇、十氟癸二醇、十一氟癸二醇、十二氟癸二醇、十三氟癸二醇、十四氟癸二醇、十五氟癸二醇、十六氟癸二醇等

氟代癸二醇；氟代二乙二醇、氟代三乙二醇、氟代四乙二醇、氟代五乙二醇、氟代六乙二醇等氟代聚乙二醇。

[0134] 醇化合物的用量在反应良好地进行的范围内适当调整即可，例如可以使用相对于生成的羰基卤化物的摩尔比为1以上的二元醇化合物，使用该摩尔比为2以上的一元醇化合物。通过使用过剩的醇化合物，能够更有效地得到碳酸酯化合物。但是，由于羰基卤化物相对于使用的 $C_{2-4}$ 卤代烃的收率不固定，因此优选将二元醇化合物相对于 $C_{2-4}$ 卤代烃的摩尔比设为1以上，将一元醇化合物相对于 $C_{2-4}$ 卤代烃的摩尔比设为2以上。作为二元醇的前述摩尔比，优选1.5以上、更优选2以上，另外，优选10以下、优选5以下。作为一元醇的前述摩尔比，优选2以上、更优选4以上，另外，优选20以下、优选10以下。

[0135] 为了促进羰基卤化物与醇化合物的反应，可以使用碱。碱分为无机碱和有机碱。作为无机碱，可以举出例如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯等、碱金属的碳酸盐；碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡等第2族金属的碳酸盐；碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铯等碱金属的碳酸氢盐；氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物；氢氧化镁、氢氧化钙等第2族金属的氢氧化物；氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铯等碱金属的氟化物盐，优选吸湿性、潮解性比较低的碱金属或第2族金属的碳酸盐或碳酸氢盐，更优选碱金属的碳酸盐。作为有机碱，从与四卤代乙烯的光反应引起的产物的低反应性的观点出发，可以使用例如三甲基胺、三乙基胺、二异丙基乙基胺等三( $C_{1-4}$ 烷基)胺；叔丁醇钠、叔丁醇钾等碱金属的叔丁醇；二氮杂双环十一烯、二异丙基酰胺锂、四甲基哌啶锂、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,1,3,3-四甲基胍(TMG)、及N-甲基吗啉等非亲核性的有机碱，也可以使用吡啶、二甲基吡啶等低亲核性的有机碱。

[0136]  $C_{2-4}$ 卤代烃的氧化光分解反应、羰基卤化物与醇化合物的反应时，会副产氯化氢等卤化氢。碱对所述卤化氢的捕捉是有效的，在使用如图3和图4所示的线圈反应装置等口径小的反应管时，卤化氢与碱的盐析出，有时引起堵塞。这种情况下，优选使用卤化氢和碱的盐成为离子液体的碱。作为所述碱，例如可以举出1-甲基咪唑等咪唑衍生物等有机碱等。另外，也可以使用吡啶等其盐酸盐的熔点比较低的碱。

[0137] 碱的用量在反应良好地进行的范围内适宜调整即可，例如，相对于 $C_{2-4}$ 卤代烃1mol可以设为1mol以上且10mol以下。

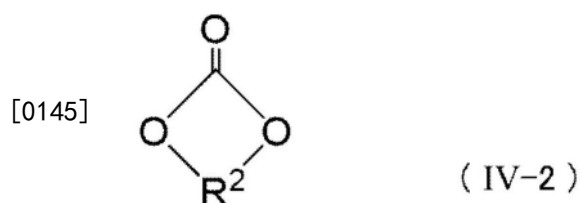
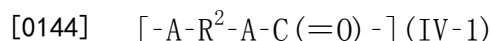
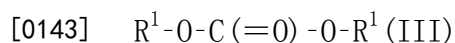
[0138] 碱例如可以预先添加到醇化合物中，也可以与醇化合物一起连续注入。

[0139] 使羰基卤化物与醇化合物反应的情况下，可以使用溶剂。溶剂例如向包含醇化合物的组合物添加即可。作为溶剂，可以举出例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂；乙酸乙酯等酯系溶剂；正己烷等脂肪族烃溶剂；苯、甲苯、二甲苯、苯甲腈等芳香族烃溶剂；二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂；乙腈等腈系溶剂；二氯甲烷、氯仿等卤代烃溶剂。

[0140] 用于使羰基卤化物与醇化合物反应的温度没有特别限定，适宜调整即可，例如，可以设为 $0^{\circ}\text{C}$ 以上且 $120^{\circ}\text{C}$ 以下。作为该温度，更优选 $10^{\circ}\text{C}$ 以上、进一步更优选 $20^{\circ}\text{C}$ 以上、另外，更优选 $100^{\circ}\text{C}$ 以下、进一步更优选 $80^{\circ}\text{C}$ 以下或 $50^{\circ}\text{C}$ 以下。其中，不使用碱的情况下、使用碱且想要进一步促进反应的情况下，可以将该温度调整为 $50^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上等较高。

[0141] 用于使羰基卤化物与醇化合物反应的时间没有特别限定,适宜调整即可,例如优选0.5小时以上且50小时以下。作为该反应时间,更优选1小时以上、更进一步优选5小时以上,另外,更优选30小时以下,更进一步优选20小时以下。另外,羰基卤化物的生成完成后,例如也可以继续搅拌反应液直至确认了醇化合物的消耗。

[0142] 通过羰基卤化物与醇化合物的反应,在使用一元醇化合物(I)的情况下,生成下述式(III)所示的链状碳酸酯化合物,在使用二元醇化合物(II)的情况下,生成包含下述式(IV-1)所示的单元的聚碳酸酯化合物、或下述式(IV-2)所示的环状碳酸酯化合物。使用二元醇化合物(II)的情况下,生成聚碳酸酯化合物(IV-1)或生成环状碳酸酯化合物(IV-2),并且它们的生成比例主要依赖于二元醇化合物(II)中的2个羟基间的距离、化学结构的柔性(Flexibility)。具体而言,通过预备实验等确认即可。



[0146] 4. 后反应工序-卤代甲酸酯的制造

[0147] 上述碳酸酯化合物的制造方法中,通过不使用碱,并且使醇化合物相对于 $C_{2-4}$ 卤代烃的摩尔比小于1,从而得到卤代甲酸酯。作为该摩尔比,优选0.9以下、更优选0.8以下。

[0148] 5. 后反应工序-异氰酸酯化合物的制造

[0149] 通过使羰基卤化物与伯胺化合物反应,能够制造异氰酸酯化合物。异氰酸酯化合物作为氨基甲酸酯化合物、氨基甲酸乙酯化合物等的原料是有用的。作为反应的方式,在上述碳酸酯化合物的制造方法中,除下述点以外,可以使用伯胺化合物代替醇化合物。

[0150] 伯胺化合物只要是具有1个以上氨基(-NH<sub>2</sub>基)的化合物,就没有特别限制,例如可以使用伯胺化合物(V): $R^3-(NH_2)_m$ 。式中, $R^3$ 表示m价的有机基团,m表示1以上且6以下的整数,优选5以下、4以下或3以下,更优选1或2,更进一步优选2。

[0151] 有机基团 $R^3$ 中,作为一价有机基团,可以举出与上述碳酸酯化合物的制造方法中的一价有机基团 $R^1$ 同样的基团,作为二价有机基团,可以举出与二价有机基团 $R^2$ 同样的基团。另外,作为三价以上的有机基团,可以举出与一价有机基团 $R^1$ 的例示相当的三价以上的有机基团。例如,与作为一价有机基团的 $C_{1-10}$ 烷基、 $C_{2-10}$ 烯基、及 $C_{2-10}$ 炔基相当的三价有机基团为 $C_{1-10}$ 烷三基、 $C_{2-10}$ 烯三基、及 $C_{2-10}$ 炔三基。

[0152] 通过羰基卤化物与伯胺化合物(V)的反应,能够得到异氰酸酯化合物(VI): $R^3-(N=C=O)_m$ 。但是,有可能生成的 $R^3-(N=C=O)_m$ 与伯胺化合物(V)反应而生成脲化合物 $R^3-[NH-C(=O)-NH-R^3]_m$ 。为了抑制所述反应,优选将伯胺化合物(V)相对于 $C_{2-4}$ 卤代烃的摩尔比调整到1以下、或使用盐作为伯胺化合物(V)、或不使用碱。另外,通过将生成的羰基卤化物溶解于溶剂来调制羰基卤化物溶液,向该溶液中添加伯胺化合物(V)或其溶液,确保羰基卤化物相对于伯胺化合物(V)的摩尔比超过1,从而能够有效地制造异氰酸酯化合物。

[0153] 目标化合物为异氰酸酯化合物的情况下,优选使伯胺化合物(V)相对于生成的羰

基卤化物的摩尔比为1以下,但有时难以预测羰基卤化物的准确的生成量,因此,优选使伯胺化合物(V)相对于使用的 $C_{2-4}$ 卤代烃的摩尔比小于1。作为该摩尔比,优选0.5以下,更优选0.2以下,另外,优选0.001以上,更优选0.05以上。另一方面,目标化合物为脲化合物的情况下,作为该比,优选2以上,优选4以上,另外,优选20以下,更优选15以下。

[0154] 目标化合物为异氰酸酯化合物的情况下,异氰酸酯化合物难以与胺盐反应,因此,优选使用盐作为伯胺化合物(V)。作为所述盐,可以举出例如盐酸盐、氢溴酸盐、氢碘酸盐、硫酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、磷酸盐等无机酸盐;草酸盐、丙二酸盐、马来酸盐、富马酸盐、乳酸盐、苹果酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐、苯甲酸盐、三氟乙酸盐、乙酸盐、甲磺酸盐、对甲苯磺酸盐、三氟甲烷磺酸盐等有机酸盐。

[0155] 对于用于维持羰基卤化物与伯胺化合物的反应的温度,例如为了维持羰基卤化物的液体状态,优选设定得低于与醇化合物的反应温度。例如,可以将该反应温度设为 $15^{\circ}\text{C}$ 以下,优选 $10^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选 $5^{\circ}\text{C}$ 以下,更进一步优选 $2^{\circ}\text{C}$ 以下。该温度的下限没有特别限制,例如,作为该温度,优选 $-80^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上或 $-15^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0156] 目标化合物为异氰酸酯化合物、且使用碱的情况下,作为碱,优选选自杂环式芳香族胺及非亲核性强碱的1种以上的碱。杂环式芳香族胺是指包含至少一个杂环且具有至少一个除 $-\text{NH}_2$ 以外的胺官能团的化合物。作为杂环式芳香族胺,例如可以举出吡啶、 $\alpha$ -甲基吡啶、 $\beta$ -甲基吡啶、 $\gamma$ -甲基吡啶、2,3-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶、2-氯吡啶、3-氯吡啶、4-氯吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、4-二甲基氨基吡啶等吡啶及其衍生物等。

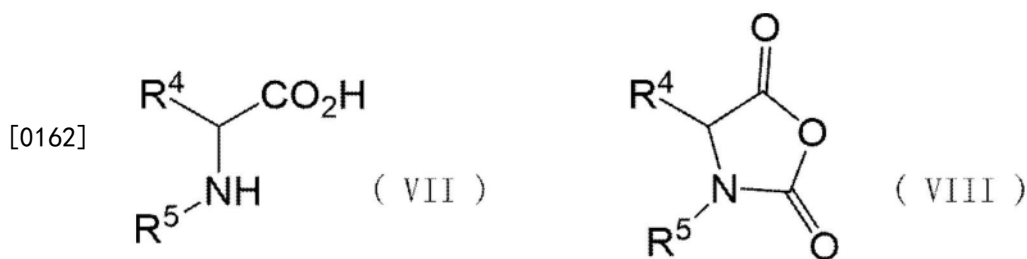
[0157] “非亲核性强碱”是指由于立体障碍,氮原子上的孤立电子对的亲核性弱但碱性强的碱。例如,可以举出三乙基胺、N,N-二异丙基乙基胺、三丙基胺、三异丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三癸基胺、三(十二烷基)胺、三苯基胺、三苄基胺、N,N-二异丙基乙基胺、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、及1,1,3,3-四甲基胍(TMG)。另外,可以使用碱性度比较高的碱。例如,作为乙腈中的碱性度( $\text{pK}_{\text{BH}^+}$ )为20以上的碱,可以使用TBD( $\text{pK}_{\text{BH}^+}$ :25.98)、MTBD( $\text{pK}_{\text{BH}^+}$ :25.44)、DBU( $\text{pK}_{\text{BH}^+}$ :24.33)、DBN( $\text{pK}_{\text{BH}^+}$ :23.89)、及TMG( $\text{pK}_{\text{BH}^+}$ :23.30)。

[0158] 此外,作为碱,也可以使用三甲基胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、N-乙基-N-甲基丁基胺、1-甲基吡咯烷等通用有机胺。

[0159] 需要说明的是,目标化合物为脲化合物的情况下,优选使伯胺化合物相对于 $C_{2-4}$ 卤代烃、生成的羰基卤化物的摩尔比超过1。作为该摩尔比,优选1.5以上、更优选2以上。

[0160] 6. 后反应工序-NCA的制造

[0161] 碳酸酯化合物的上述制造方法中,也可以通过使用氨基酸化合物(VII)代替醇化合物,制造氨基酸-N-羧酸酐(VIII)(NCA)。



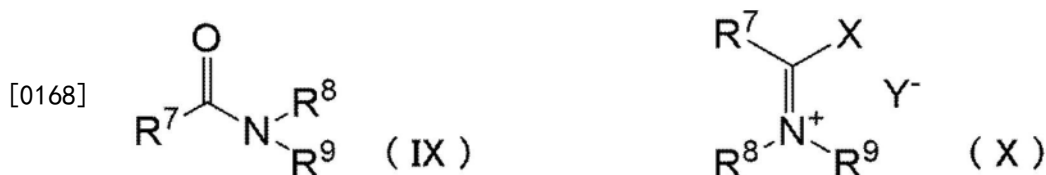
[0163] [式中,

[0164]  $R^4$ 表示反应性基团受到保护的氨基酸侧链基团,

[0165]  $R^5$ 表示H、或 $P^1$ -[-NH-CHR<sup>6</sup>-C(=O)-]<sub>1</sub>- (式中, $R^6$ 表示反应性基团受到保护的氨基酸侧链, $P^1$ 表示氨基的保护基团,1表示1以上的整数,1为2以上的整数时,多个 $R^6$ 任选彼此相同或不同)。]

[0166] 7. 后反应工序-维尔斯梅尔试剂的制造

[0167] 通过使羰基卤化物与酰胺化合物(IX)反应,可以制造维尔斯梅尔试剂(X)。维尔斯梅尔试剂的制造使用酰胺化合物(IX)代替醇化合物,且不使用碱,除此之外,与上述碳酸酯化合物的制造方法同样实施即可。



[0169] [式中,

[0170]  $R^7$ 表示氢原子、 $C_{1-6}$ 烷基、或任选具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烃基,

[0171]  $R^8$ 和 $R^9$ 独立地表示 $C_{1-6}$ 烷基、或任选具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烃基,另外, $R^8$ 和 $R^9$ 任选一起形成4元以上且7元以下的环结构,

[0172] X表示选自自由氯、溴及碘组成的组的卤素基团,

[0173]  $Y^-$ 表示抗衡阴离子。]

[0174]  $C_{6-12}$ 芳香族烃基任选具有的取代基只要不阻碍本发明的反应,就没有特别限制,例如可以举出选自自由 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 烷氧基、卤素基团、硝基及氰基组成的组中的1种以上的取代基。取代基的数量只要能够取代,就没有特别限制,例如可以设为1以上且5以下,优选3以下,更优选2以下,更进一步优选1。取代基数为2以上时,取代基任选彼此相同或不同。

[0175] 作为 $R^8$ 和 $R^9$ 与氮原子一起形成的4元以上7元以下的环结构,例如可以举出吡咯烷基、哌啶基、吗啉基。

[0176] 作为具体的酰胺化合物(IX),例如可以举出N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、N-甲基-N-苯基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、1,3-二甲基咪唑啉酮(DMI)、四甲基脲、四乙基脲、四丁基脲等,从通用性、成本等的观点出发,优选DMF。

[0177] 作为式(X)中的 $Y^-$ ,可举出源自 $C_{2-4}$ 卤代烃的氯化物离子、溴化物离子、及碘化物离子,没有特别限制。

[0178] 酰胺化合物的用量在反应良好地进行的范围内适宜调整即可,例如,相对于 $C_{2-4}$ 卤代烃1mL,可以设为0.1mol以上且100mol以下。

[0179] 使羰基卤化物与酰胺化合物反应时,可以使用溶剂。对于溶剂,例如向包含酰胺化

合物的组合物中添加即可。作为溶剂,例如可以举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂;乙酸乙酯等酯系溶剂;正己烷等脂肪族烃溶剂;苯、甲苯、二甲苯、苯甲腈等芳香族烃溶剂;二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂;乙腈等腈系溶剂。

[0180] 用于使羰基卤化物与酰胺化合物反应的温度没有特别限定,适宜调整即可,例如可以设为0℃以上且120℃以下。作为该温度,更优选10℃以上,20℃以上,另外,更优选100℃以下,更进一步优选80℃以下或50℃以下。

[0181] 用于使羰基卤化物与酰胺化合物反应的时间没有特别限定,适宜调整即可,例如优选0.5小时以上且50小时以下。作为该反应时间,更优选1小时以上,更进一步优选5小时以上,另外,更优选30小时以下,更进一步优选20小时以下。另外,羰基卤化物的生成完成后,例如也可以继续搅拌反应液直至确认了酰胺化合物的消耗。

[0182] 通过使用维尔斯梅尔试剂的维尔斯梅尔-哈克反应(Vilsmeier-Haack reaction),可以使具有活性基团的芳香族化合物醛化或酮化。另外,已知维尔斯梅尔试剂将羧酸化合物的羧基转化为卤代甲酰基。进而,通过使维尔斯梅尔试剂与含羟基化合物反应,能得到甲酸酯。

[0183] 具有活性基团的芳香族化合物(以下,称为“活性芳香族化合物”)为利用取代基等进行了活化的芳香族化合物。例如,含有被烷基取代的烷基氨基的氨基、羟基等使芳香族化合物强烈活化。另外,烷基羰基氨基(-N(C=O)R)、烷基羰基氧基(-O(C=O)R)、醚基(-OR)、烷基(-R)(R表示烷基,优选C<sub>1-6</sub>烷基)、及芳香族基团也使芳香族化合物活化。以下,将这些取代基称为活化基团。另外,如葱等那样芳香族环缩合而共轭体系扩张那样的化合物也被活化,由维尔斯梅尔试剂引起醛化、酮化。认为被活化的部位的π电子与维尔斯梅尔试剂发生亲电反应,进行醛化、酮化。

[0184] 活性芳香族化合物只要是被活化、通过维尔斯梅尔试剂进行醛化或酮化的化合物,就没有特别限制,可以举出例如被上述活化基团取代的苯、萘等C<sub>6-10</sub>芳香族烃;菲、葱等任选被上述活化基团取代的缩合芳香族烃;吡咯、咪唑、吡唑、噻吩、呋喃、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、噻二唑等任选被上述活化基团取代的5元环杂芳基;吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪等任选被上述活化基团取代的6元环杂芳基;吡啶、异吡啶、喹啉、异喹啉、苯并呋喃、异苯并呋喃、色烯等任选被上述活化基团取代的缩合杂芳基。需要说明的是,未取代的呋喃、噻吩等虽然没有以往的在维尔斯梅尔-哈克反应中的醛化、酮化的报告例,但根据本发明方法能够进行与杂元素邻接的碳的醛化、酮化。

[0185] 作为上述反应的基质化合物的含活性基团的芳香族化合物、羧酸化合物、及含羟基化合物可以添加到向包含酰胺化合物的组合物吹入含羰基卤化物的气体后的反应液中,也可以在向包含酰胺化合物的组合物中吹入含羰基卤化物的气体之前或吹入的中途添加到反应液中。

[0186] 含活性基团的芳香族化合物、羧酸化合物、及含羟基化合物的用量适宜调整即可,例如相对于酰胺化合物可以设为0.1倍摩尔以上且1.0倍摩尔以下。

[0187] 另外,维尔斯梅尔试剂对由羧酸化合物得到羧酸卤化物也有用。将羧酸化合物卤化之后的维尔斯梅尔试剂变成酰胺化合物。如果使醇化合物与得到的羧酸卤化物反应,则能够得到酯化合物,如果使羧酸反应,则能够得到羧酸酐。需要说明的是,认为若使用羧酸化合物和碱代替酰胺化合物,则被碱阴离子化了的羧酸化合物通过羰基卤化物直接转化为

羧酸卤化物。所述羧酸卤化物也可以用于酯化合物、羧酸酐的制造。

#### [0188] 8. 后处理工序

[0189] 由于多数羰基卤化物是有害的，因此优选不使生成的羰基卤化物漏出到体系外。例如如图1~4所示，优选将从使生成的羰基卤化物反应的反应器排出的气相导入醇捕集器，将从醇捕集器排出的气相进一步导入至碱捕集器。醇捕集器可以冷却至使用的醇不会凝固的范围内，例如-80℃以上且50℃以下左右。另外，碱捕集器可以使用例如氢氧化钠水溶液、饱和碳酸氢钠水溶液。

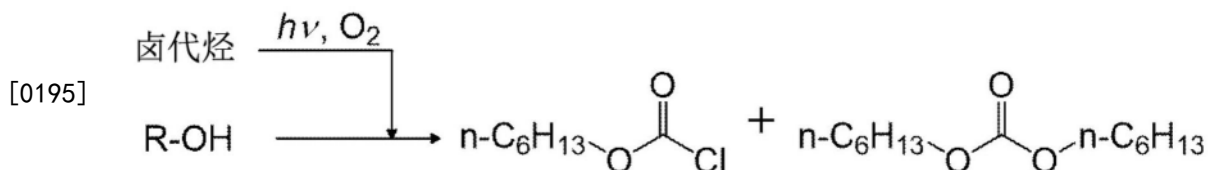
[0190] 由羰基卤化物得到的化合物在异氰酸酯化合物等比较不稳定的情况下，也可以向使羰基卤化物反应了的反应液中添加进一步的反应基质化合物。或者，由羰基卤化物得到的化合物在碳酸酯化合物等比较稳定的情况下，也可以从反应液中纯化目标化合物。例如，可以在反应液中加入氯仿等水不溶性有机溶剂和水进行分液，用无水硫酸钠、无水硫酸镁等将有机相干燥后进行减压浓缩，进而利用色谱等进行纯化。

[0191] 本申请要求基于2021年2月12日申请的日本特许申请第2021-21002号的优先权。2021年2月12日申请的日本特许申请第2021-21002号的说明书的全部内容作为参考而援引至本申请中。

#### [0192] 实施例

[0193] 以下，列举实施例更具体地说明本发明，但自不必说，本发明不受下述实施例的限制，也可以在符合前述/后述的主旨的范围内适当施加变更来实施，这些也均包含在本发明的保护范围内。

#### [0194] 实施例1: 光气的合成



[0196] 如图1示意性地示出，构筑向直径42mm、容量100mL的圆筒状反应容器内装入直径30mm的石英玻璃夹套、进而在石英玻璃夹套内装入有低压汞灯(“UVL20PH-6” SENLight公司制, 20W, φ24mm×120mm)的反应系统。需要说明的是，包含波长185nm和波长254nm的UV-C、距离灯的中央部位为与反应液的最短位置即5mm的位置的波长185nm的光的照度为2.00~2.81mW/cm<sup>2</sup>，波长254nm的光的照度为5.60~8.09mW/cm<sup>2</sup>。在圆筒状反应容器2中安装用于选择性输送生成的低沸点气体成分的冷却至10℃的冷却管5-1，将其与具备冷却至-10℃的冷却管5-2的二口茄型烧瓶(反应容器6-1)连接。冷却管5-2进而与装入有醇的二口茄型烧瓶(反应容器6-2)和装入有碱水溶液的捕集器容器连接。

[0197] 将反应容器的浴温度调整为表1的温度后，用注射器泵将液体的卤代烃以表1的流速从PTFE管(内径:1mm)送入到光反应容器2，边搅拌边促进气化。接着，使用质量流量控制器7，以0.1mL/min的速度向光反应容器2内的气相送入氧气，在容器内制备卤代烃与氧气的混合气体，用低压汞灯进行光照射。将通过混合气体的氧化光分解而生成的气体边搅拌边在室温下吹入至装在所连接的二口茄型烧瓶(反应容器6-1)中的1-己醇(30mL, 239mmol)中。未反应的气体进一步用连接的1-己醇捕集器(反应容器6-2)捕捉，来自反应容器6-2的排气导入至碱捕集器，进行处理使得有毒气体不漏出到外部。

[0198] 通过<sup>1</sup>HNMR谱,估计向反应容器6-1和反应容器6-2中生成的氯甲酸酯及碳酸酯的收率,由它们的总计对生成的光气的量进行定量,得到表1的结果。

[0199] [表1]

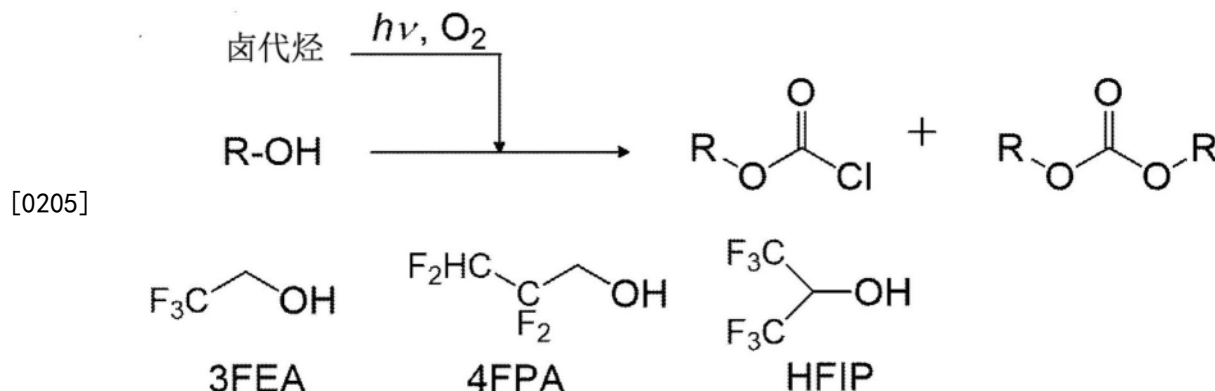
	注入卤代烃		混合气体		浴温度	冷凝器温度	光气收率 <sup>a</sup> [光气产量]
	卤代烃	量	流速	线速度 滞留时间			
[0200]	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	10mL (98mmol)	4.0mL/h	0.342 m/min 30s	140°C	rt	50% [48.3mmol]
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	10mL (98mmol)	4.0mL/h	0.360 m/min 28s	160°C	rt	64% [62.5mmol]
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	5mL (49mmol)	2.5mL/h	0.342 m/min 30s	160°C	10°C	69% [35.8mmol]
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	5mL (49mmol)	1.0mL/h	0.360 m/min 28s	180°C	10°C	71% [34.5mmol]
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	5mL (49mmol)	1.0mL/h	0.360 m/min 28s	180°C	10°C	67% [33.0mmol]

[0201] a: 相对于注入的卤代烃的光气的收率

[0202] 认为用注射器泵连续从外部向加热至卤代烃的沸点以上的温度的光反应容器注入卤代烃,实施卤代烃蒸气与氧气的气相光反应时,卤代烃会较快地分解而获得光气。为了使光反应容器内部残留的液体完全消失,研究了更高温下的反应,结果在180°C下以约70%的收率获得光气。此时,在光反应容器内部未确认到残留的液体。

[0203] 生成的光气气体中不含明显的副产物,与醇反应而获得纯度高的氯甲酸酯或碳酸酯。

[0204] 实施例2: 氯甲酸酯或碳酸酯的合成



[0206] 将图1所示的反应系统中的浴3的温度调整为140°C,将冷却管5-1的温度调整为20°C,边将四氯乙烯在光反应容器2内进行加热回流,边使用质量流量控制器7以0.1mL/min的速度向光反应容器2的气相中吹入氧气,用低压汞灯进行3.5小时或6小时光照射。

[0207] 将通过混合气体的氧化光分解而生成气体在室温下边搅拌边吹入装入至连接的二口茄型烧瓶(反应容器6-1)的反应基质醇的二氯甲烷溶液或包含反应基质醇和碱的二氯甲烷溶液。未反应的气体进一步用连接的1-丁醇捕集器(10mL)(反应容器6-2)进行捕集,来自反应容器6-2的排气导入至碱捕集器进行处理。

[0208] 对于反应容器6-1和反应容器6-2中生成的氯甲酸酯及碳酸酯的收率,添加1,1,2,2-四氯乙烯作为内标物质,通过<sup>1</sup>HNMR谱求出,根据它们的合计估计生成的光气的量。

[0209] 另外,为了比较,将浴温度从140°C变更为20°C,将四氯乙烯在液态的状态下导入至光反应容器,在气液混合体系中进行光反应。将结果示于表2。

[0210] [表2]

Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	醇	混合气体		碱	光照射 时间	光气收率 <sup>a</sup> [光气产量]	收率[产量]	
		线速度	滞留时间				氯甲酸酯	碳酸酯
浴温度: 140°C								
10mL (98mmol)	MeOH (400mmol)	0.330 m/min	31s	—	3.5h	88% [86.0mmol]	1% [1mmol]	84% [82mmol]
5mL (49mmol)	1-BuOH (60mmol)	0.312 m/min	33s	—	3.5h	82% [40.1mmol]	78% [38mmol]	4% [2.1mmol]
10mL (98mmol)	3FEA (120mmol)	0.318 m/min	32s	吡啶 (240mmol)	6h	42% [41.2mmol]	—	41% [40mmol]
5mL (49mmol)	4FPA (60mmol)	0.312 m/min	33s	NMI (90mmol)	3.5h	54% [26.0mmol]	—	54% [26mmol]
5mL (49mmol)	HFIP (60mmol)	0.312 m/min	33s	吡啶 (120mmol)	3.5h	37% [18.0mmol]	—	37% [18mmol]
5mL (49mmol)	HFIP (60mmol)	0.312 m/min	33s	NMI (90mmol)	3.5h	40% [30.0mmol]	—	40% [19mmol]
5mL (49mmol)	PhOH (60mmol)	0.312 m/min	33s	吡啶 (120mmol)	3.5h	73% [36.7mmol]	—	60% [29mmol]
5mL (49mmol)	tBuOH (60mmol)	0.312 m/min	33s	NMI (90mmol)	3.5h	75% [32.1mmol]	45% [22mmol]	31% [15mmol]
浴温度: 20°C								
5mL (49mmol)	1-BuOH (60mmol)	0.213 m/min	48s	—	3.5h	37% [18.2mmol]	35% [17.3mmol]	2% [0.9mmol]

[0212] a: 相对于四氯乙烯的光气的收率

[0213] 如表2示出的结果所示,在不使用碱的状态下进行的反应的情况下,相对于使用的四氯乙烯,可得到高的光气收率,良好地制造了氯甲酸乙酯或碳酸酯。

[0214] 与此相对,特别是在使用氟化醇的情况下,有反应难以进行的倾向,需要碱。不使用碱就不进行的反应的情况下,无论光气收率是还是碳酸酯收率均比较低。作为其理由,认为即使通过光反应良好地生成光气,光气也因为碱而被分解。

[0215] 另外,作为比较实验,将浴温度设为20°C,由此将四氯乙烯在液态的状态下向光反应容器送达,在气液混合体系中进行光反应的情况下,即使在使用亲核性高的非含氟醇作为醇且不使用会将光气分解的碱的情况下,光气收率也比较低,氯甲酸酯和碳酸酯的收率也低。

[0216] 根据以上结果可明确,通过使卤代烃在气相中进行氧化光分解,能够有效地制造光气。

[0217] 另外,使用干燥空气来代替氧气,算出在表3的条件下基于光反应的光气的收率和产量。将结果示于表3。

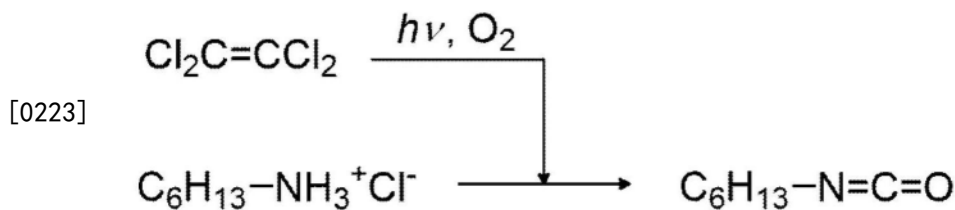
[0218] [表3]

Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	醇	混合气体		碱	光照射 时间	光气收率 <sup>a</sup> [光气产量]	收率[产量]	
		线速度	滞留时间				氯甲酸酯	碳酸酯
浴温度: 140°C								
10mL (98mmol)	1-BuOH (200mmol)	0.312 m/min	33s	—	11h	43% [42mmol]	31% [30mmol]	12% [12mmol]

[0220] a: 相对于四氯乙烯的光气的收率

[0221] 如表3示出的结果可知,可能因相对于四氯乙烯的氧气量减少而光气收率比较低,但即使使用干燥空气,也可由四氯乙烯得到光气。

[0222] 实施例3:使用送气法的异氰酸己酯的合成

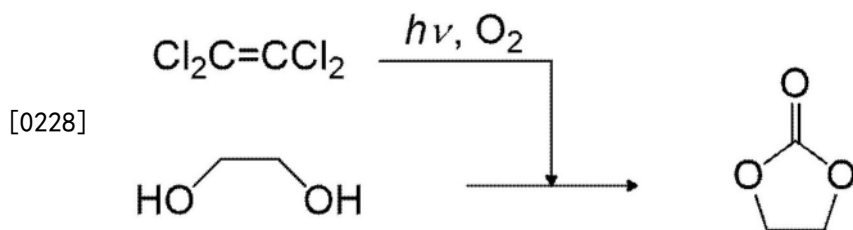


[0224] 将图1所示的反应系统中的浴3的温度调整为140℃,将冷却管5-1的温度调整为20℃,边将四氯乙烯(5mL,49mmol)在光反应容器2内加热回流,边使用质量流量控制器7以0.1mL/min的速度向光反应容器2的气相吹入氧气,用低压汞灯进行3.5小时光照射。

[0225] 在100℃下边搅拌装在连接的二口茄型烧瓶(反应容器6)的己胺盐酸盐(6.9g,50mmol)的1,1,2,2-四氯乙烷溶液(20mL)边吹入通过混合气体的氧化光分解而生成气体。

[0226] 反应后,向反应液中添加二氯甲烷作为内标物质,利用<sup>1</sup>HNMR进行分析,结果确认生成了作为目标化合物的异氰酸己酯(相对于四氯乙烯的收率:37%,相对于己胺盐酸盐的收率:37%)。

[0227] 实施例4:使用送气法的碳酸亚乙酯的合成

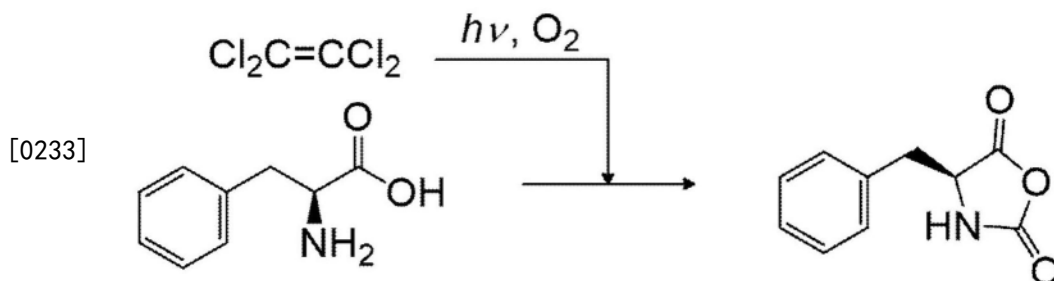


[0229] 将图1所示的反应系统中的浴3的温度调整为140℃,将冷却管5-1的温度调整为20℃,边将四氯乙烯(10mL,98mmol)在光反应容器2内加热回流,边使用质量流量控制器7以0.1mL/min的速度向光反应容器2的气相吹入氧气,用低压汞灯进行3.5小时光照射。

[0230] 边在0℃下搅拌装在连接的二口茄型烧瓶(反应容器6)的乙二醇(5.6mL,100mmol)边吹入通过混合气体的氧化光分解而生成气体。

[0231] 反应后,向反应液中添加二氯甲烷作为内标物质,利用<sup>1</sup>HNMR进行分析,结果确认生成了作为目标化合物的碳酸亚乙酯(相对于四氯乙烯的收率:58%)。

[0232] 实施例5:使用送气法的氨基酸N-羧酸酐的合成



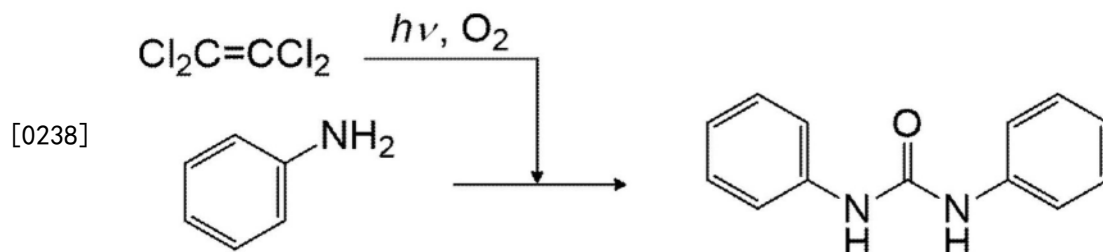
[0234] 将图1所示的反应系统中的浴3的温度调整为140℃,将冷却管5-1的温度调整为20℃,边将四氯乙烯(10mL,98mmol)在光反应容器2内加热回流,边使用质量流量控制器7以0.1mL/min的速度向光反应容器2的气相吹入氧气,用低压汞灯进行3.5小时光照射。

[0235] 边在70℃下搅拌边将通过混合气体的氧化光分解而生成气体吹入到装在安装

有0℃的冷却管5-2的二口茄型烧瓶(反应容器6)的包含L-苯基丙氨酸(0.41g, 2.5mmol)、氯仿(20mL)、及乙腈(20mL)的混合溶液中。关灯后,进而在70℃下进行1小时搅拌。

[0236] 反应后,向反应液中添加二氯甲烷作为内标物质,利用<sup>1</sup>HNMR进行分析,结果确认生成了作为目标化合物的氨基酸N-羧酸酐(NCA)(相对于L-苯基丙氨酸的收率:60%)。

[0237] 实施例6:使用送气法的二苯基脲的合成

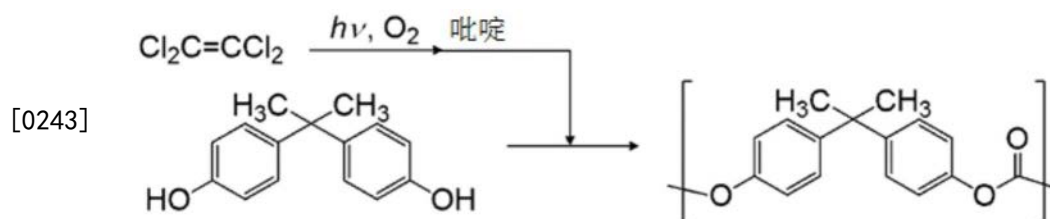


[0239] 将图1所示的反应系统中的浴3的温度调整为140℃,将冷却管5-1的温度调整为20℃,边将四氯乙烯(5mL, 49mmol)在光反应容器2内进行加热回流,边使用质量流量控制器7以0.1mL/min的速度向光反应容器2的气相吹入氧气,用低压汞灯进行3.5小时光照射。

[0240] 边在100℃下搅拌装在连接的二口茄型烧瓶(反应容器6)的苯胺(42.3g, 460mmol)的二氯甲烷溶液(50mL)边吹入通过混合气体的氧化光分解而生成气体。

[0241] 反应后,向反应液中添加水,将生成的沉淀清洗后滤取,在50℃下进行3小时真空干燥,由此得到白色的目标化合物(相对于四氯乙烯的收率:31%)。

[0242] 实施例7:使用送气法的聚碳酸酯的合成



[0244] 将图1所示的反应系统中的浴3的温度调整为140℃,将冷却管5-1的温度调整为20℃,边将四氯乙烯(5mL, 49mmol)在光反应容器2内进行加热回流,边使用质量流量控制器7以0.1mL/min的速度向光反应容器2的气相吹入氧气,用低压汞灯进行3.5小时光照射。

[0245] 边在室温下搅拌装在连接的二口茄型烧瓶(反应容器6)的混合有双酚A(4.5g, 20mmol)、吡啶(4.0mL, 50mmol)、及二氯甲烷的溶液边吹入通过混合气体的氧化光分解而生成气体。

[0246] 反应后,在反应液中添加甲醇(20mL),滤取生成的沉淀,进行真空干燥,由此得到白色的目标化合物(相对于四氯乙烯的收率:60%,相对于双酚A的收率:95%)。

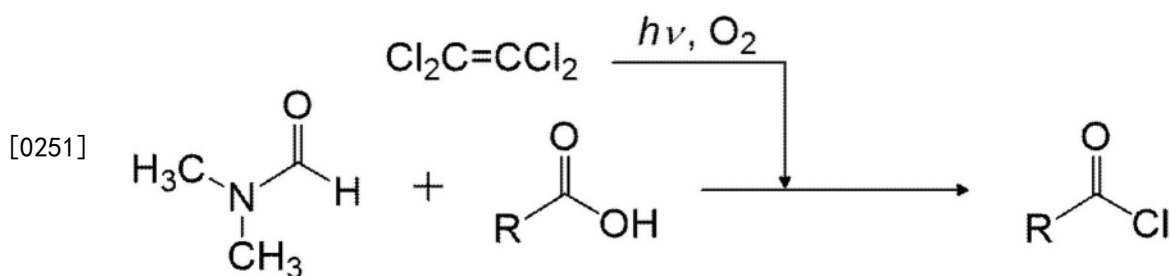
[0247] 另外,对得到的聚碳酸酯用凝胶渗透色谱(GPC)进行分析,求出分子量。将结果示于表4。

[0248] [表4]

[0249]

Mw	Mn	Mw/Mn
3,980	2,230	1.78

[0250] 实施例8:基于气相光反应的维尔斯梅尔试剂的合成和酰氯的合成



[0252] 将图1所示的反应系统中的浴3的温度调整为140℃,将冷却管5-1的温度调整为20℃,边将四氯乙烯(10mL,98mmol)在光反应容器2内加热回流,边使用质量流量控制器7以0.1mL/min的速度向光反应容器2的气相吹入氧气,用低压汞灯进行3.5小时光照射。

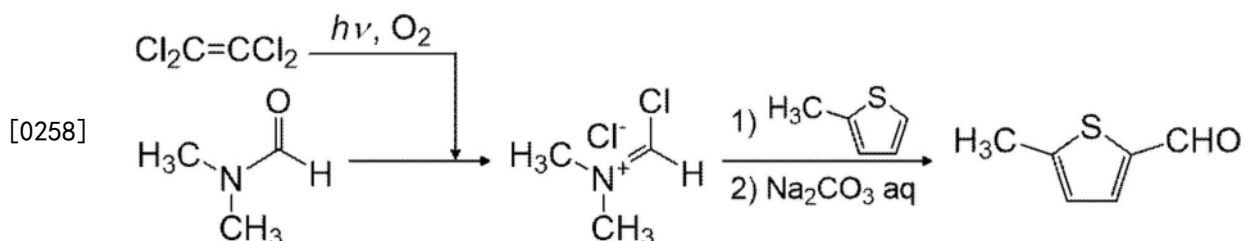
[0253] 边搅拌边在30℃下将通过混合气体的氧化光分解而生成气体通过调整为20℃的冷却管5-1以3.5小时吹入至连接的二口茄型烧瓶(反应容器6)内的溶解有苯甲酸或丙酸(200mmol)和DMF(100mmol)的氯仿溶液(100mL)中3.5小时。未反应的气体进一步导入至连接的醇捕集器及碱捕集器,进行处理使其不漏出到外部。

[0254] 反应后,利用<sup>1</sup>HNMR对反应液进行分析,结果确认相对于使用的TCE,分别以54%及35%的收率生成了相当的羧酰氯。将结果汇集示于表5。

[0255] [表5]

Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	流速		混合气体		基质		收率 [产量]
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	线速度	滞留时间	DMF	羧酸	
98mmol (10mL)	15.8mL/min (0.23mmol/min)	141mL/min (4.16mmol/min)	0.306 m/min	31s	100mmol	苯甲酸 200mmol	54% (53.0mmol)
98mmol (10mL)	15.8mL/min (0.23mmol/min)	141mL/min (4.16mmol/min)	0.306 m/min	31s	100mmol	丙酸 200mmol	35% (34.6mmol)

[0257] 实施例9:基于气相光反应的维尔斯梅尔试剂的合成和甲酰化反应



[0259] 向图1所示的反应系统的光反应容器2内放入四氯乙烯(5mL,49mmol),边搅拌边将浴温度升高至140℃而使四氯乙烯气化。另外,边使用质量流量控制器7以0.1mL/min的速度向光反应容器2的气相中吹入氧气,边用低压汞灯进行3.5小时光照射。边搅拌边在30℃下将生成的氧化光分解气体通过调整为20℃的冷却管5-1以3.5小时吹入至连接的二口茄型烧瓶(反应容器6)内的DMF(3.9mL,50mmol)中。未反应的气体进一步导入至连接的醇捕集器及碱捕集器,进行处理使其不漏出到外部。

[0260] 接着,添加2-甲基噻吩(4.8mL,50mmol),在70℃下进行1小时搅拌。然后,添加饱和碳酸钠水溶液(30mL)进行水解。进而加入水和二氯甲烷进行分液,将有机相用无水硫酸钠干燥后进行过滤,从滤液中馏去溶剂。利用<sup>1</sup>HNMR对所得深绿色油进行分析,结果确认相对于使用的2-甲基噻吩以30%的收率生成了相当的醛化合物。将结果汇集示于表6。

[0261] [表6]

Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	流速		混合气体		O <sub>2</sub> 流速	浴温度	基质		收率 (收量)
	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	线速度	滞留时间			DMF	芳香族化合物	
[0262] 49mmol (5mL)	7.9mL/min (0.23 mmol/min)	141mL/min (4.16 mmol/min)	0.306 m/min	33s	0.1 L/min	140°C	50 mmol	2-甲基噻吩 200mmol	30% (15mmol)

[0263] 附图标记说明

[0264] 1:光源 2:光反应容器 3:浴

[0265] 4:搅拌子 5:冷却管 6:反应容器 7:质量流量控制器

[0266] 11:注射器泵 12:质量流量控制器 13:加热器

[0267] 14:流动光反应装置 15:背压阀 16:反应容器

[0268] 17:捕集器容器 18:反应基质注入用注射器泵

[0269] 19:线圈反应装置 20:回收容器 21:管反应器

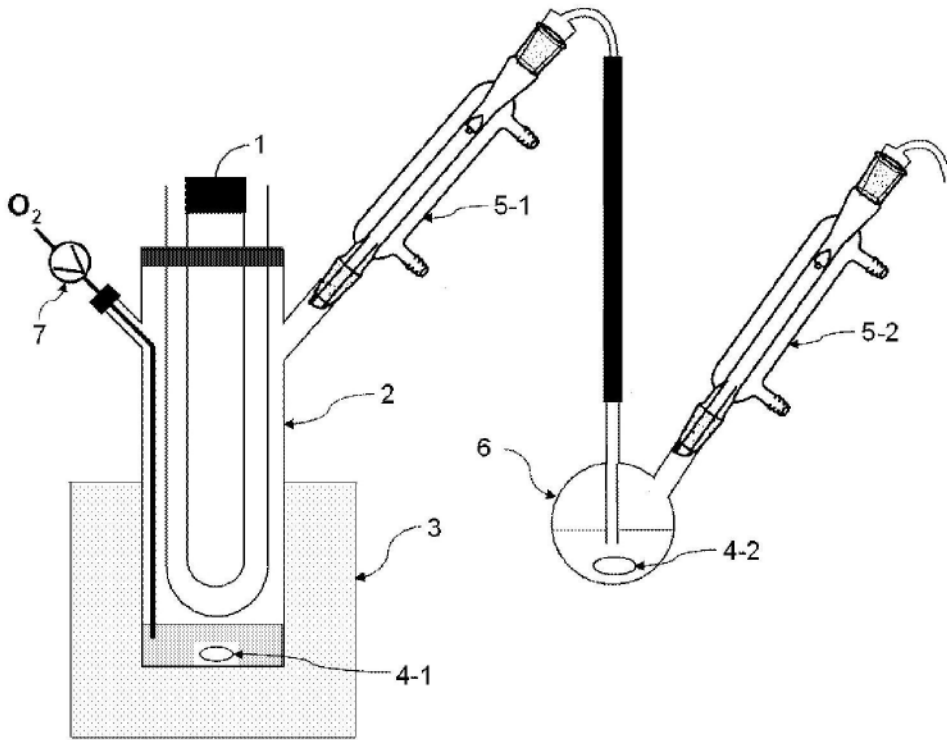


图1

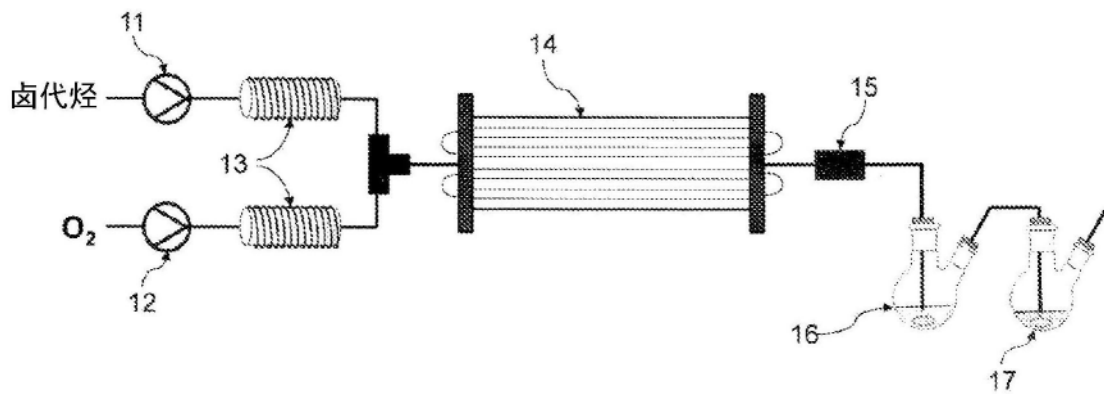


图2

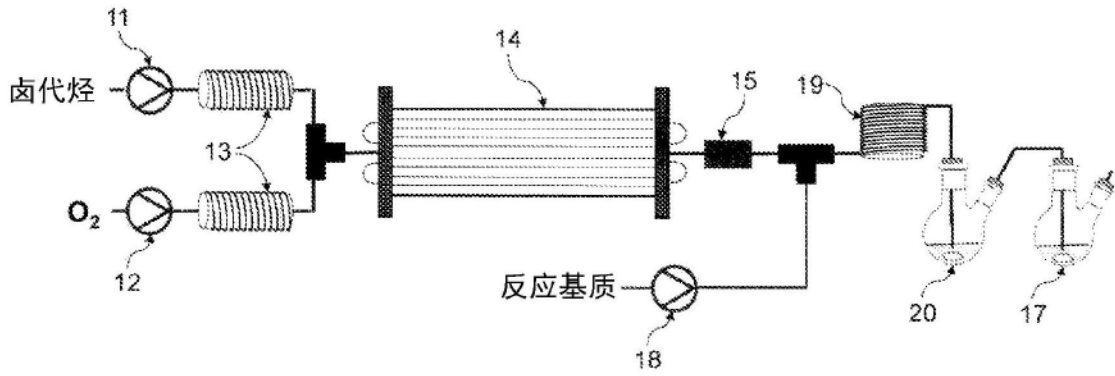


图3

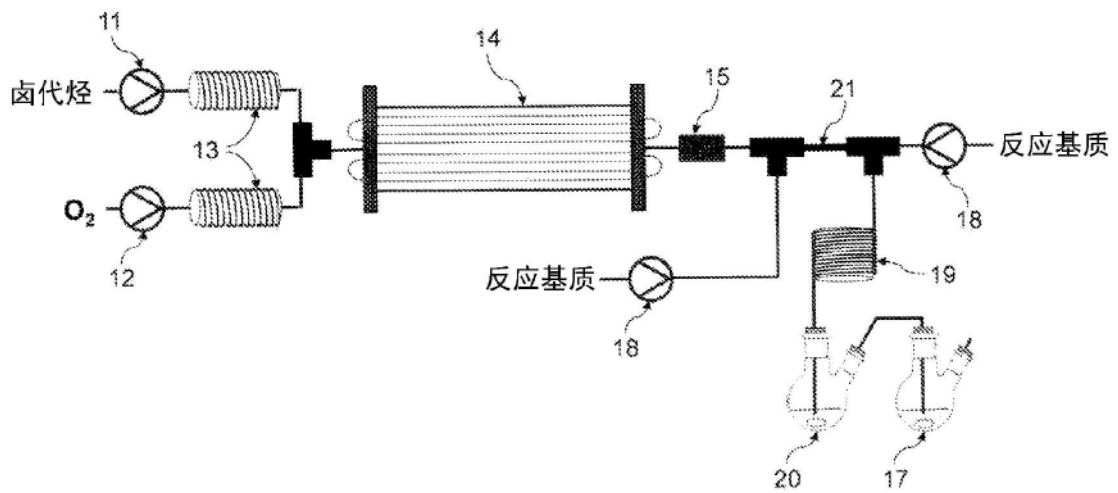


图4

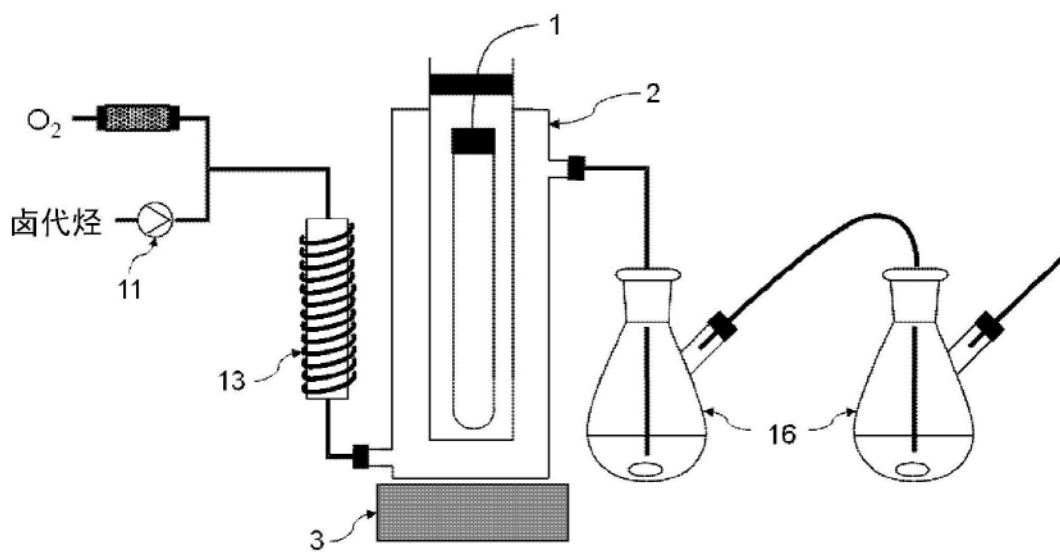


图5

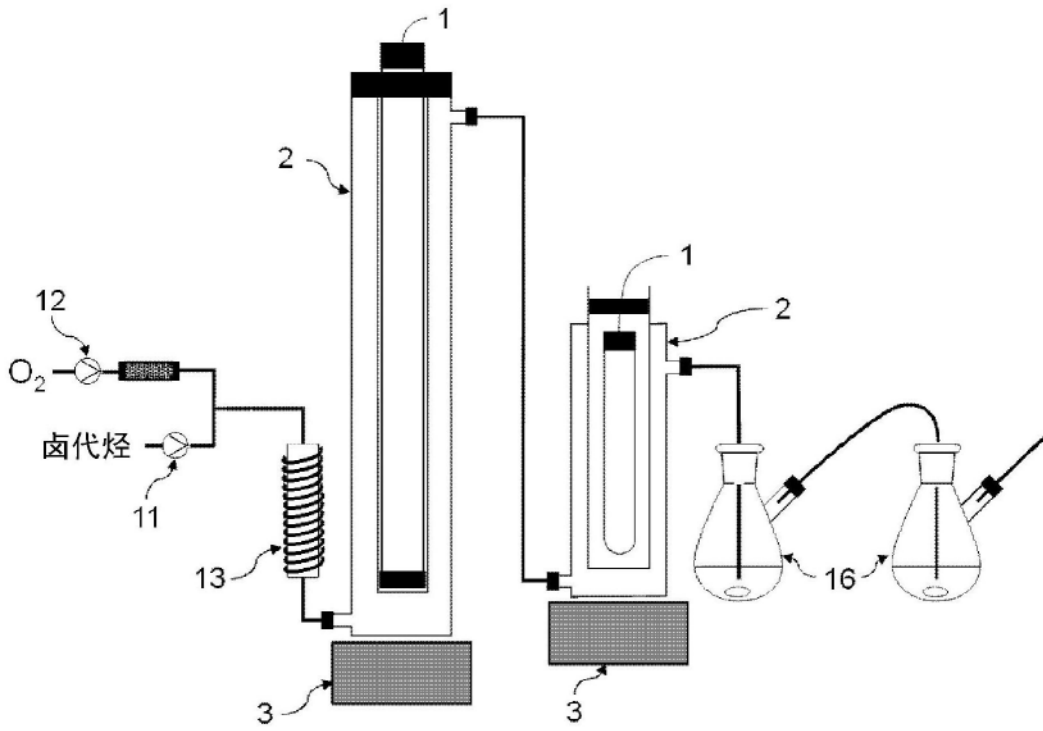


图6