



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202432517 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：112145360

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C07C68/02 (2006.01)

C07C69/96 (2006.01)

C07C249/00 (2006.01)

C07C251/30 (2006.01)

C07D263/44 (2006.01)

C07C263/10 (2006.01)

C07C265/04 (2006.01)

C07C265/12 (2006.01)

C07C265/14 (2006.01)

C07C269/04 (2006.01)

C07C271/04 (2006.01)

C08G64/04 (2006.01)

C08G64/28 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/21 日本

2022-203823

(71)申請人：國立大學法人神戶大學 (日本) NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY (JP)

日本

日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：津田明彦 TSUDA, AKIHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 61 頁

(54)名稱

鹵化羰的製造方法

(57)摘要

本發明係以提供安全且有效率地製造鹵化羰之方法作為目的。有關本發明的鹵化羰之製造方法的特徵為含有在氧及臭氧之存在下，對具有選自由氯、溴及碘所成群的 1 種以上鹵素基的鹵甲烷照射光之步驟者。



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

鹵化羰的製造方法

### 【中文】

本發明係以提供安全且有效率地製造鹵化羰之方法作為目的。有關本發明的鹵化羰之製造方法的特徵為含有在氧及臭氧之存在下，對具有選自由氯、溴及碘所成群的1種以上鹵素基的鹵甲烷照射光之步驟者。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

鹵化羰的製造方法

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於可安全且有效率地製造鹵化羰之方法者。

## 【先前技術】

【0002】光氣等鹵化羰在作為種種化合物之合成中間體或素材之原料上非常重要。例如碳酸酯化合物一般可由光氣與醇化合物而製造。

【0003】然而，光氣與水容易反應而產生氯化氫，且亦有作為毒氣而利用的歷史等，其為非常有毒的物質。光氣主要藉由在活性碳觸媒之存在下，進行無水氯氣與高純度一氧化碳之高發熱氣相反應而製造。其中所使用的一氧化碳亦有毒。光氣之基本製造製程與1920年代並無太大變化。藉由如此製程的光氣之製造中，高價且巨大設備為必要。然而，因為光氣具有高毒性，確保廣泛範圍的安全性在廠房設計上為不可或缺的，此會造成製造成本的增大。

【0004】因此，本發明者之研究群們開發出氯仿等鹵化烴在氧存在下經光照射而生成鹵素及/或鹵化羰之技術(專利文獻1)。又，發現對於含有C<sub>2-4</sub>鹵化烴與氧之混合氣體在氣相下照射高能量光時，可有效率地製造出鹵化羰

(專利文獻2)。且發現藉由在氯等可見光產生自由基之物質及氧之存在下，藉由對含有C<sub>1-4</sub>鹵化烴之組成物進行光照射而可有效率地製造出鹵化羰(專利文獻3)。

**【0005】**非專利文獻1中記載四氯乙烯(C<sub>12</sub>C=CCl<sub>2</sub>)之氧化反應藉由氯原子而開始，進而產生光氣等。非專利文獻1中記載亦可使用臭氧。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0006】**

[專利文獻1]日本特開2013-181028號公報

[專利文獻2]國際公開第2022/172745號手冊

[專利文獻3]國際公開第2021/045105號手冊

[非專利文獻]

**【0007】**

[非專利文獻1]ECKART MATHIAS們，Can. J. Chem., VOL. 52, 1974, 3852-3862

**【發明內容】**

[發明所解決的問題]

**【0008】**如上述，已知藉由氯可促進鹵化羰之氧化性光分解。

然而，氯的腐蝕性及毒性高，故在該處理操作上，必須導入耐腐蝕性之特殊設備或安全設備等，進而提高生產成本。由如此理由可得知，期待比氯更安全，毒性及腐蝕

性低，且可簡易地導入的添加劑之開發。

因此，本發明係以提供可安全且有效率地製造鹵化羰之方法作為目的。

[解決課題的手段]

**【0009】** 本發明者欲解決上述課題而重複進行詳細研究。其結果，在非專利文獻1中雖記載使臭氧藉由氯原子而開始的四氯乙烯之氧化反應受到阻礙之結論，但發現若併用臭氧與氧而使鹵甲烷進行氧化性光分解，無需使用氯等鹵素亦可安全且有效率地製造鹵化羰，進而完成本發明。

以下表示本發明。

**【0010】** [1] 一種製造鹵化羰之方法，其特徵為含有在氧及臭氧之存在下，對具有選自由氯、溴及碘所成群的1種以上鹵素基的鹵甲烷照射光之步驟。

[2] 對含有前述鹵甲烷、前述氧及前述臭氧之混合氣體照射光之如前述[1]所記載的方法。

[3] 相對於前述氧與前述臭氧之合計而言，前述臭氧之比例為1vol%以上且20vol%以下之如前述[1]或[2]所記載的方法。

[4] 對於前述臭氧的前述鹵甲烷的體積比為0.1倍以上且50倍以下之如前述[2]所記載的方法。

[5] 前述混合氣體未含有氯之如前述[2]或[4]所記載的方法。

[6] 對前述鹵甲烷照射前述光之時間為60秒以上且5000秒以下之如前述[1]~[5]中任一所記載的方法。

[7] 對前述鹵甲烷照射前述光時的溫度為50°C以上且200°C以下之如前述[1]~[6]中任一所記載的方法。

**【0011】** [8] 一種製造碳酸酯化合物之方法，其特徵含有藉由如前述[1]~[7]中任一所記載的方法而製造鹵化羰之步驟，及使醇化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

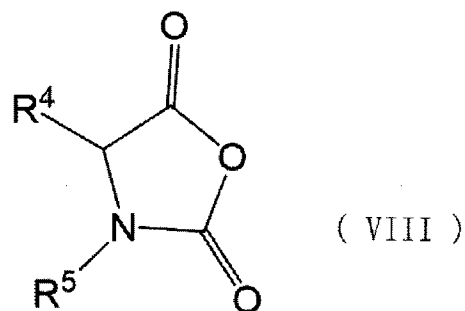
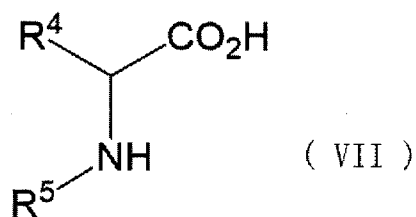
[9] 一種製造鹵化甲酸酯化合物之方法，其特徵為含有藉由如前述[1]~[7]中任一所記載的方法而製造鹵化羰之步驟，及使醇化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

[10] 一種製造異氰酸酯化合物之方法，其特徵為含有藉由如前述[1]~[7]中任一所記載的方法而製造鹵化羰之步驟，及使第一級胺化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

[11] 一種製造胺基甲醯基鹵化物化合物之方法，其特徵為含有藉由如前述[1]~[7]中任一所記載的方法而製造鹵化羰之步驟，及使第二級胺化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

[12] 一種製造胺基酸-N-羧酸酐之方法，其中前述胺基酸-N-羧酸酐為下述式(VIII)所示者，其特徵為含有藉由如前述[1]~[7]中任一所記載的方法而製造鹵化羰之步驟，及使下述式(VII)所示胺基酸化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

**【0012】**



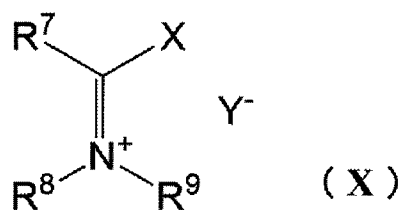
【0013】[式中，

$R^4$ 表示反應性基受到保護之胺基酸側鏈基，

$R^5$ 表示H或 $P^1$ -[-NH-CHR<sup>6</sup>-C(=O)-]<sub>1</sub>- (式中， $R^6$ 表示反應性基受到保護之胺基酸側鏈， $P^1$ 表示胺基之保護基，1表示1以上之整數，1表示2以上之整數的情況時，複數的 $R^6$ 彼此可相同亦可相異)。

[13] 一種製造維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)之方法，其中前述維爾斯邁爾試劑為下述式(X)所示鹽，

【0014】

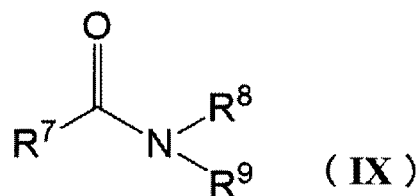


【0015】[式中， $R^7$ 表示氫原子、 $C_{1-6}$ 烷基或可具有取代基之 $C_{6-12}$ 芳香族烴基， $R^8$ 與 $R^9$ 獨立表示 $C_{1-6}$ 烷基或可具有取代基之 $C_{6-12}$ 芳香族烴基，又 $R^8$ 與 $R^9$ 可共同形成4員以上7員以下之環結構，X表示選自由氯、溴及碘所成群之鹵素基，Y<sup>-</sup>表示抗衡陰離子(counter anion)。

其特徵為含有藉由如前述[1]~[7]中任一所記載的方法而製造鹵化羰之步驟，及使前述鹵化羰與下述式(IX)所

示醯胺化合物進行反應之步驟。

【0016】



【0017】 [式中， $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ 與上述相同意義。]

[發明之效果]

【0018】 依據本發明方法，將提高環境負荷，使用或處理受到限定的鹵甲烷作為原料，可安全且有效率地製造有用鹵化羰。又，其為在鹵甲烷製品中含有穩定化劑者，雖可阻礙穩定化劑在鹵甲烷之氧化性光分解反應，在本發明方法所使用的臭氧可促進分解該穩定化劑之鹵甲烷的氧化性光分解反應。且，本發明方法中，不需要使用腐蝕性或毒性高之氯氣等鹵素氣體。因此，本發明作為鹵甲烷之有效利用與氯化羰基等鹵化羰的可有效率之製造的技術，在產業上為有用。

【圖式簡單說明】

【0019】

[圖1]圖1表示使用於本發明的反應系統之構成的一例示模式圖。

[圖2]圖2表示使用於本發明的反應系統之構成的一例示模式圖。

[圖3]圖3表示使用於本發明的反應系統之構成的一例示模式圖。

[圖4]圖4表示使用於本發明的反應系統之構成的一例示模式圖。

## 【實施方式】

[實施發明的型態]

【0020】以下對於本發明方法以每個步驟之方式說明，但本發明並非僅限定於以下具體例子者。

### 【0021】

#### 1.氧化性光分解步驟

本步驟中，氧及臭氧的存在下、藉由對於具有選自由氯、溴及碘所成群的1種以上鹵素基的鹵甲烷照射光，可使鹵甲烷進行氧化性光分解而得到鹵化羰。

【0022】在本發明所使用的鹵甲烷為具有選自由氯、溴及碘所成群的1種以上鹵素基之甲烷。該鹵甲烷或許經由氧、臭氧及光能量而分解並變換成鹵化羰。

【0023】如上述所示，可推測本發明中之鹵甲烷進行氧化性光分解，而發揮與鹵化羰之相同作用。作為鹵甲烷，以具有2以上鹵素基的聚鹵甲烷為佳，又所有氫原子由鹵素基進行取代的全鹵甲烷亦佳。

【0024】作為具體的鹵甲烷，例如可舉出二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等氯甲烷；二溴甲烷、三溴甲烷等溴甲烷；碘甲烷、二碘甲烷等碘甲烷；溴氯甲烷、氯碘甲烷、

溴碘甲烷、溴氯碘甲烷等具有2種以上鹵素基之鹵甲烷。

【0025】鹵甲烷僅可配合作為目的的化學反應或所望生成物而適宜地選擇即可，又亦可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。又，較佳為配合製造目的之化合物，可僅使用1種鹵甲烷。鹵甲烷之中，亦由氯化或成本之觀點來看，以具有氯之鹵甲烷為佳，以氯仿為較佳。

【0026】一般鹵甲烷製品中，含有阻礙戊烯或乙醇等鹵甲烷之分解的穩定化劑。本發明中欲使鹵甲烷進行氧化性光分解，亦可使用除去穩定化劑之鹵甲烷。藉由使用除去穩定化劑之鹵甲烷，可使用能量比較低的可見光，亦可減低光照射時間等藉由鹵甲烷而可有效率地分解。自鹵甲烷除去穩定化劑之方法並無特別限制，例如將鹵甲烷以水進行洗淨，除去水溶性穩定化劑後再進行乾燥即可。但，在本發明方法中因為使用臭氧，可使穩定化劑以臭氧進行分解，有著直接使用含有穩定化劑之鹵甲烷的可能性。

【0027】作為在本發明方法所使用的鹵甲烷，特別可使用亦作為泛用溶劑而使用的便宜氯仿。又，例如可回收作為溶劑而曾經使用的鹵甲烷，而再利用。此時，若含有大量雜質或水時，因有著反應受到阻礙之顧慮，故經一定程度之純化者為佳。例如，藉由水洗而除去水或水溶性雜質後，以無水硫酸鈉或無水硫酸鎂等進行脫水者為佳。但，即使含有1質量%程度之水，亦可推測為可進行反應，故無需進行使生產性降低之多餘純化。作為該水含量，以0.5質量%以下為較佳，以0.2質量%以下為更佳，以

0.1質量%以下為較更佳。作為水含量，以檢測極限以下或0質量%為佳。又，前述再利用鹵甲烷中亦可含有鹵甲烷之分解物等。

**【0028】**特別在鹵甲烷在常溫常壓下非液體之情況，或難以氣化之情況等時，亦可於鹵甲烷中併用溶劑。又，溶劑亦有促進鹵甲烷之分解的可能性。且藉由鹵甲烷之氧化性光分解所產生的鹵化羰之分解亦可能因溶劑而受到抑制。作為溶劑，以可適度地溶解鹵甲烷者為佳。作為該溶劑，例如可舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑；n-己烷等之脂肪族烴溶劑；苯、甲苯、二甲苯、苯甲腈等芳香族烴溶劑；二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等之醚系溶劑；乙腈等腈系溶劑。

**【0029】**氧之供給量可適宜地調整至可使鹵甲烷有效率地進行氧化性光分解之範圍者即可。例如在對液狀鹵甲烷吹入氧之情況時，對於鹵甲烷100mL單位，可供給10mL/min以上、500mL/min以下、0.1mmol/min以上、50mmol/min以下之氧。作為前述比例，以20mL/min以上為佳，以50mL/min以上為較佳，又，以300mL/min以下或200mL/min以下為佳，以100mL/min以下為較佳，以0.5mmol/min以上為佳，以1mmol/min以上為較佳，以30mmol/min以下或20mmol/min以下為佳，以10mmol/min以下或5mmol/min以下為較佳。

**【0030】**在混合氣體狀鹵甲烷與氧之情況時，例如可使對於鹵甲烷之氧的體積比設定在0.1以上且5以下，以可

使對於鹵甲烷之氧的莫耳比設定在0.1以上且5以下。作為前述體積比及莫耳比，以0.2以上為佳，以0.5以上為較佳，又以3以下或2以下為佳，以1.5以下為較佳。

**【0031】**本發明方法中，臭氧因非自由基性物質故該作用機構並不明瞭，但可促進將鹵甲烷經氧化性光分解而可得到鹵化羰之反應，與僅使用氧之情況作比較，使用所生成的鹵化羰而可得到更高分子量之聚合物。又，戊烯等鹵甲烷之穩定化劑可藉由臭氧而進行分解。且藉由臭氧而使著色成分進行分解，或該生成受到抑制時，亦可使反應液或目的化合物之著色受到抑制。臭氧之供給量例如對液狀鹵甲烷吹入氧之情況時，對鹵甲烷100mL單位，可供給0.5mL/min以上且50mL/min以下，0.005mmol/min以上且5mmol/min以下之臭氧。對於鹵甲烷之臭氧的比例越高，可使鹵甲烷之氧化性光分解反應越可良好地進行。另一方面，對於鹵甲烷之臭氧的比例越低，可更確實地抑制所生成的鹵化羰之進一步光分解。作為前述比例，以1mL/min以上為佳，以2mL/min以上為較佳，又以30mL/min以下或20mL/min以下為佳，以10mL/min以下為較佳，以0.01mmol/min以上為佳，以0.05mmol/min以上為較佳，以3mmol/min以下或2mmol/min以下為佳，以1mmol/min以下或0.5mmol/min以下為較佳。

**【0032】**混合氣體狀鹵甲烷與臭氧之情況時，例如可使對於鹵甲烷之臭氧的體積比設定在0.005以上且0.5以下，對於鹵甲烷之臭氧的莫耳比亦可設定在0.005以上且

0.5以下。作為前述體積比及莫耳比，以0.01以上為佳，以0.05以上為較佳，又以0.3以下或0.2以下為佳，以0.15以下為較佳。

**【0033】**使氣體狀鹵甲烷與臭氧進行混合之情況時，作為對於臭氧的鹵甲烷之體積比，例如可設定在0.01倍以上且100倍以下。作為該比，以0.05以上為佳，以0.1以上或1以上為較佳，又以50倍以下或20倍以下為佳。

**【0034】**氧與臭氧之比例僅適宜地調整即可。例如對於氧與臭氧之合計的臭氧之比例可設定在1vol%以上且50vol%以下。作為該比例，以30vol%以下為佳，以20vol%以下為較佳。

**【0035】**除氧與臭氧以外，亦可混合氮或氬等惰性氣體。又，作為氧源，亦可使用空氣。空氣由成本之觀點來看為有利。但，在本發明中，以不使用氮者為佳。氮雖可促進鹵甲烷之氧化性光分解，但氮的腐蝕性或毒性為強，故必須設置特殊製造設備。本發明中，欲促進鹵甲烷之氧化性光分解反應，使用比氮更安全之臭氧。

**【0036】**本步驟中，在氧及臭氧之存在下，對鹵甲烷照射光。所謂「在氧及臭氧之存在下」表示，於液狀鹵甲烷中溶解氧及臭氧之狀態，或混合氣體狀鹵甲烷與氧及臭氧而使其接觸的狀態中任一者。例如如圖4所示模式，亦可將含有氧及臭氧之混合氣體藉由冒泡方式供給於含有鹵甲烷之組成物中。含有鹵甲烷之組成物亦可為僅有鹵甲烷之情況。

【0037】或者亦可為調製出含有氣體狀鹵甲烷、氧及臭氧之混合氣體，對混合氣體進行光照射。藉由對混合氣體進行光照射，鹵甲烷之氧化性光分解可更一層有效率地進行。混合氣體之調製條件並無特別限制，例如如圖1~3所示，亦可將鹵甲烷與氧及臭氧混合後送達至加熱器，在鹵甲烷之沸點以上的溫度下進行加熱而使其氣化後，送達至反應器。鹵甲烷之加熱溫度的上限若為可使鹵甲烷有效地氣化者即可，並無特別限制，例如可設定在沸點+50℃。

【0038】且，亦可在液相與氣相之二相系統中使鹵甲烷進行氧化性光分解。例如在圖4所示反應系統中，可將液狀鹵甲烷藉由加熱器加熱至(沸點-10℃)以上且未達沸點後，對液相及氣相進行光照射即可。此時，將含有氧及臭氧之混合氣體藉由冒泡方式吹入於含有鹵甲烷之組成物後，可促進鹵甲烷之氣化。欲進一步促進鹵甲烷之氣化，亦可攪拌含有鹵甲烷之混合物。

【0039】作為照射鹵甲烷之光，可使用具有含有短波長光之高能量光的光，例如可使用含有紫外線之光。藉由含有短波長光之高能量光，可使鹵甲烷有效率地進行氧化性光分解。具體而言，可使用含有180nm以上且500nm以下波長光之光，及吸收峰波長含於180nm以上且500nm以下之光。且雖照射光波長僅適宜地決定即可，但可使用波長400nm以下之光，亦可使用波長300nm以下之光，亦可使用吸收峰波長含於此等範圍之光。例如，可使用含有波

長 280nm 以上且 315nm 以下之 UV-B 及 / 或波長 180nm 以上且 280nm 以下之 UV-C 的光，可使用含有波長 180nm 以上且 280nm 以下之 UV-C 的光，亦可使用吸收峰波長含於此等範圍之光。

【0040】本發明中，因在臭氧存在下亦可使鹵甲烷進行氧化性光分解，故即使在比較低能量之光下亦可使鹵甲烷進行氧化性光分解。作為比較低能量之照射光，可舉出吸收峰波長含於可見光波長域之光。作為比較低能量之光的波長範圍，可舉出 250nm 以上且 830nm 以下，以 280nm 以上為佳，以 300nm 以上為較佳，又以 800nm 以下或 700nm 以下為佳，以 600nm 以下或 500nm 以下為較佳，以 400nm 以下為更佳，吸收峰波長含於此等範圍的光亦佳。

【0041】光照射之手段僅可照射前述波長光者即可，並無特別限定，作為如此波長範圍之光含於波長域之光源，例如可舉出太陽光、低壓汞燈、中壓汞燈、高壓汞燈、超高壓汞燈、化學燈、黑燈、金屬鹵素燈、LED 燈等。由反應效率或成本之觀點來看，以低壓汞燈及 LED 燈為佳，以 LED 燈為較佳。

【0042】照射光之強度等條件僅可配合鹵甲烷等而適宜地設定即可，例如作為自光源至液狀或氣體狀鹵甲烷為止的最短距離位置中之所望光之強度，雖取決於實施規模或照射光波長等，但以  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  以上且  $500\text{mW}/\text{cm}^2$  以下為佳。例如在照射光波長為比較短之情況時，作為該光強度，以  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  以下或  $50\text{mW}/\text{cm}^2$  以下為較佳，以

20mW/cm<sup>2</sup>以下或10mW/cm<sup>2</sup>以下為更佳。照射光之波長為比較長之情況時，作為該光強度，以10mW/cm<sup>2</sup>以上或20mW/cm<sup>2</sup>以上為較佳，亦可為50mW/cm<sup>2</sup>以上或100mW/cm<sup>2</sup>以上，又以400mW/cm<sup>2</sup>以下或300mW/cm<sup>2</sup>以下為較佳，以200mW/cm<sup>2</sup>以下為更佳。又，作為光源與鹵甲烷之最短距離，以1m以下為佳，以50cm以下為較佳，以10cm以下或5cm以下為更佳。該最短距離的下限雖無特別限制，可為0cm，即亦可將光源存在於液狀或氣體狀鹵甲烷中。

【0043】對鹵甲烷照射光之態樣並無特別限制，例如如圖1及圖4所示，僅在存在液狀或氣體狀鹵甲烷之反應器中配置光源即可。又，如圖2及圖3所示，存在液狀或氣體狀鹵甲烷之透明反應器周圍亦可配置1個以上之光源。

【0044】推測鹵甲烷藉由氧與臭氧與照射光而進行氧化性光分解而成為鹵化羰。但，已知鹵化羰為藉由特高能量光而分解。因此，欲使所生成的鹵化羰不會過剩分解，調整光之照射條件為重要。

【0045】例如，作為對鹵甲烷照射光之時間，雖取決於照射光之波長或反應溫度，但以1秒以上且5000秒以下為佳。所謂對含有鹵甲烷、氧及臭氧之流動混合氣體照射光之時間，亦可表示欲使對混合氣體進行連續照射光的光反應容器中之流動混合氣體之滯留時間。該時間若為1秒以上即可更確實地使鹵甲烷進行氧化性光分解，若為5000秒以下，即可更確實地抑制所生成的鹵化羰之過剩分解。

作為該時間，以5秒以上或10秒以上為佳，以30秒以上或60秒以上為較佳，以120秒以上或600秒以上為更佳，又以3000秒以下為佳，以2000秒以下為較佳，以1000秒以下為更佳。又，欲抑制鹵化羰之分解，可使用吸收峰波長為300nm以上之比較低能量光。

【0046】欲對流動混合氣體照射高能量光之光反應容器中的流動混合氣體之流速亦可考慮到光反應容器之內部體積而決定者為佳。例如光反應容器之內部體積較大的情況時，因會有混合氣體之滯留時間變長之傾向，故加快流速，反而使該內部體積變小之情況時，使混合氣體之流速調整成變慢者為佳。具體為因光反應容器之內部體積(L)/流動混合氣體的流速(L/秒)相當於光反應容器中之流動混合氣體的滯留時間(秒)，故由所望滯留時間與光反應容器之內部體積可決定流動混合氣體之流速。又，作為光反應容器內中之流動混合氣體的線速度，可調整至0.001m/分以上且100m/分以下程度。該線速度若為0.001m/分以上，可更確實地抑制藉由氣相反應的自鹵甲烷所生成的鹵化羰之光分解，若為100m/分以下，可更確實地得到對於自鹵甲烷變換為鹵化羰之充分時間。所謂該線速度表示可將通過光反應容器內之流動混合氣體的速度除以光反應容器內之截面積而計算出。若光反應容器內之截面積非一定之情況時，該截面積僅視為流動混合氣體之移動方向中之光反應容器的截面積之平均值即可。該平均值係藉由將光反應容器內之體積除以光反應容器內中之流動混合氣體的移動

方向之長度者而求得。作為該線速度，以0.01m/分以上為佳，又以50m/分以下或20m/分以下為佳，以10m/分以下或5m/分以下為較佳，以1m/分以下或0.5m/分以下為更佳。

【0047】對鹵甲烷進行光照射時的溫度若適宜地調整為可使鹵甲烷進行氧化性光分解，且可抑制所生成的鹵化羰之過剩分解之範圍即可。作為前述溫度，例如可設定在35℃以上且250℃以下。作為該溫度，以40℃以上或50℃以上為佳，以60℃以上或70℃以上為較佳，以75℃以上為更佳，又以200℃以下為佳，以150℃以下為較佳，以120℃以下為更佳。前述溫度可藉由設置於反應器的加熱器或熱媒而進行調整。

【0048】對於含有鹵甲烷、氧及臭氧之混合氣體進行光照射時，雖混合氣體亦不用施予加壓，但亦可至少加壓至混合氣體可通過反應容器之程度。又，有時藉由混合氣體之加壓亦可使生產性提高。反應容器內中之混合氣體的表壓可調整至0MPaG以上且2MPaG以下，以1MPaG以下為佳，以0.5MPaG以下為較佳。

【0049】推測藉由本步驟可使鹵甲烷進行氧化性光分解而可生成鹵化羰[X-C(=O)-X(X表示選自由氯、溴及碘所成群的1種以上鹵素基。)]。又，亦可推測不僅鹵化羰，亦可生成與鹵化羰之相同作用的擬鹵化羰化合物。有關本發明之鹵化羰亦可含有該擬鹵化羰化合物。以下對於使用鹵化羰的反應之代表例進行說明。

【0050】

### 3.後反應步驟-碳酸酯化合物之製造

藉由使鹵化羰與醇化合物進行反應，可製造碳酸酯化合物。

【0051】反應之態樣並無特別限制，例如如圖1~4所示，僅對含有醇化合物之組成物吹入含有所生成的鹵化羰之氣體即可。又，例如如圖4所示的反應系統中，藉由對含有鹵甲烷與醇化合物之組成物吹入氧與臭氧並進行光照射，使生成於組成物中的鹵化羰立即與醇化合物進行反應，或將醇化合物與鹵甲烷共同連續供給於氣相中，亦有可能將於氣相中所生成的鹵化羰立即與醇化合物進行反應。

【0052】使用於光反應器與醇化合物等反應物的反應的反應器之間亦可設置冷卻器。冷卻器之溫度可調整為可通過生成的鹵化羰者為佳。例如因鹵化羰之內，氯化羰基 $[ClC(=O)Cl]$ 之沸點會達到 $8.2^{\circ}C$ ，生成氯化羰基之情況時，冷卻器之溫度設定在 $10^{\circ}C$ 以上，設定在未達常溫者為佳。且鹵化羰可稱為二鹵化羰，氯化羰基亦可稱為二氯化羰基。

【0053】所謂醇化合物表示具有羥基的有機化合物，例如可舉出下述式(I)所示一元醇化合物或下述式(II)所示二元醇化合物。以下有時將式x所示化合物簡稱為「化合物x」。例如有將「式(I)所示一元醇化合物」簡稱為「一元醇化合物(I)」之情況。



[式中， $R^1$ 表示一價有機基， $R^2$ 表示二價有機基。]

**【0054】** 有機基若為在本步驟中對於反應顯示惰性者即可，並無特別限定，例如可舉出可具有取代基的 $C_{1-10}$ 脂肪族烴基、可具有取代基的 $C_{6-30}$ 芳香族烴基、可具有取代基的雜芳基、2以上且5以下之可具有取代基的 $C_{1-10}$ 脂肪族烴基及可具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烴基經鍵結的有機基，以及2以上且5以下的可具有取代基的 $C_{1-10}$ 脂肪族烴基及可具有取代基的雜芳基經鍵結的有機基。

**【0055】** 作為 $C_{1-10}$ 脂肪族烴基，例如可舉出 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基、 $C_{3-10}$ 環狀脂肪族烴基，及2以上且5以下的 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基及 $C_{3-10}$ 環狀脂肪族烴基經鍵結的有機基。

**【0056】** 「 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基」表示碳數1以上且10以下的直鏈狀或分枝鏈狀飽和或不飽和脂肪族烴基。例如作為一價 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基，可舉出 $C_{1-10}$ 烷基、 $C_{2-10}$ 烯基及 $C_{2-10}$ 炔基。

**【0057】** 作為 $C_{1-10}$ 烷基，例如可舉出甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-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、*n*-戊基、*n*-己基、2-己基、3-己基、4-甲基-2-戊基、*n*-庚基、*n*-辛基、*n*-癸基等。以 $C_{2-8}$ 烷基為佳，較佳為 $C_{4-6}$ 烷基。

**【0058】** 作為 $C_{2-10}$ 烯基，例如可舉出乙烯基(乙烯

基)、1-丙烯基、2-丙烯基(烯丙基)、丁烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基等。以 $C_{2-8}$ 烯基為佳，較佳為 $C_{4-6}$ 烯基。

【0059】作為 $C_{2-10}$ 炔基，例如可舉出乙炔基、丙炔基、丁炔基、己炔基、辛炔基、十五炔基等。以 $C_{2-8}$ 炔基為佳，較佳為 $C_{2-6}$ 炔基。

【0060】所謂「 $C_{3-10}$ 環狀脂肪族烴基」表示碳數3以上且10以下之環狀飽和或不飽和脂肪族烴基。例如作為一價 $C_{3-10}$ 環狀脂肪族烴基，可舉出 $C_{3-10}$ 環烷基、 $C_{4-10}$ 環烯基及 $C_{4-10}$ 環炔基。

【0061】作為2以上且5以下的 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基及 $C_{3-10}$ 環狀脂肪族烴基經鍵結的有機基，例如可舉出 $C_{3-10}$ 一價環狀脂肪族烴基- $C_{1-10}$ 二價鏈狀脂肪族烴基或 $C_{1-10}$ 一價鏈狀脂肪族烴基- $C_{3-10}$ 二價環狀脂肪族烴基- $C_{1-10}$ 二價鏈狀脂肪族烴基。

【0062】所謂「 $C_{6-12}$ 芳香族烴基」表示碳數為6以上且12以下的芳香族烴基。例如一價 $C_{6-12}$ 芳香族烴基為苯基、茛基、萘、聯苯基等，以苯基為佳。

【0063】所謂「 $C_{6-30}$ 芳香族烴基」表示碳數6以上且30以下的芳香族烴基。例如作為二價 $C_{6-30}$ 芳香族烴基，例如除可舉出伸苯基、伸茛基、亞萘基、聯苯烯(Biphenylene)等二價 $C_{6-12}$ 芳香族烴基以外，亦可舉出後記醇化合物(II-1)。

【0064】所謂「雜芳基」表示具有至少1個氮原子、氧原子或硫原子等雜原子的5員環芳香族雜環基、6員環芳

香族雜環基或縮合環芳香族雜環基。例如可舉出吡咯基、咪唑基、吡啶基、噻吩基、呋喃基、噁唑基、異噁唑基、噻唑基、異噻唑基、噻二唑等一價5員環雜芳基；吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、噁嗪基等一價6員環雜芳基；吲哚基、異吲哚基、喹啉基、異喹啉基、苯並呋喃基、異苯並呋喃基、色烯基等一價縮合環芳香族雜環基。

【0065】作為「2以上且5以下的 $C_{1-10}$ 脂肪族烴基及 $C_{6-12}$ 芳香族烴基經鍵結的有機基」，例如可舉出 $C_{6-12}$ 芳香族烴基- $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基、 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基- $C_{6-12}$ 芳香族烴基、 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基- $C_{6-12}$ 芳香族烴基- $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基及 $C_{6-12}$ 芳香族烴基- $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基- $C_{6-12}$ 芳香族烴基，作為「2以上且5以下的 $C_{1-10}$ 脂肪族烴基及雜芳基經鍵結的有機基」，例如可舉出雜芳基- $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基、 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基-雜芳基、 $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基-雜芳基- $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基及雜芳基- $C_{1-10}$ 鏈狀脂肪族烴基-雜芳基。

【0066】作為 $C_{1-10}$ 脂肪族烴基可具有的取代基，例如可舉出選自由鹵素基、硝基及氰基所成群的1以上取代基，以鹵素基為佳。作為 $C_{6-12}$ 芳香族烴基及雜芳基可具有的取代基，例如可舉出選自由 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 烷氧基、鹵素基、硝基及氰基所成群的1以上之取代基，以鹵素基為佳。作為「鹵素基」，可舉出氟、氯、溴及碘，以氟為佳。

【0067】又，醇化合物可分為必須具有作為取代基的

氟基之氟化醇化合物，與未被氟基進行取代的非氟化醇。非氟化醇可具有的作為取代基之鹵素基為選自氯、溴及碘的1以上鹵素基。且，作為取代基具有氟基之基「 $R^x$ 」可以「 $R_F^x$ 」做表示。

【0068】所謂「 $C_{1-6}$ 烷基」表示碳數1以上且6以下之直鏈狀或分枝鏈狀的一價飽和脂肪族烴基。例如可為甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*s*-丁基、*t*-丁基、*n*-戊基、*n*-己基等。以 $C_{1-4}$ 烷基為佳，較佳為 $C_{1-2}$ 烷基，較更佳為甲基。

【0069】所謂「 $C_{1-6}$ 烷氧基」表示碳數1以上且6以下之直鏈狀或分枝鏈狀飽和脂肪族烴氧基。例如為甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、異丙氧基、*n*-丁氧基、異丁氧基、*t*-丁氧基、*n*-戊氧基、*n*-己氧基等，以 $C_{1-4}$ 烷氧基為佳，較佳為 $C_{1-2}$ 烷氧基，較更佳為甲氧基。

【0070】一元醇化合物(I)亦可為氟化醇化合物。作為一價氟化醇化合物(I)，例如可舉出二氟乙醇、三氟乙醇等氟化乙醇；單氟丙醇、二氟丙醇、三氟丙醇、四氟丙醇、五氟丙醇、六氟丙醇等氟化丙醇。

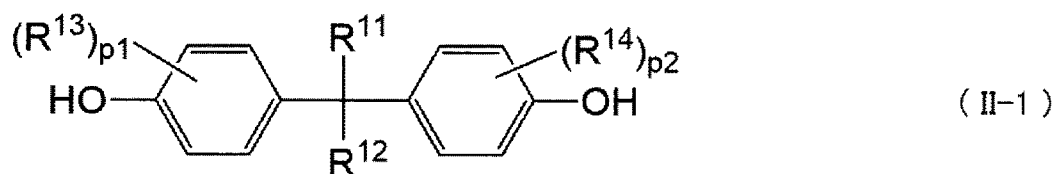
【0071】作為二價有機基，可舉出相當於一價有機基的例示之二價有機基。例如相當於一價有機基之 $C_{1-10}$ 烷基、 $C_{2-10}$ 烯基及 $C_{2-10}$ 炔基的二價有機基為 $C_{1-10}$ 烷二基、 $C_{2-10}$ 烯二基及 $C_{2-10}$ 炔二基。

【0072】又，二價有機基亦可為二價(聚)烷二醇基 $[-O-R^2-]_n-$ [式中， $R^2$ 表示 $C_{1-8}$ 烷烴二基，*n*表示1以上且50

以下之整數。]。

【0073】作為二元醇化合物(II)，例如進一步可舉出以下二元醇化合物(II-1)。

【0074】



【0075】[式中，

$R^{11}$ 與 $R^{12}$ 獨立表示H、 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 氟烷基或者 $C_{6-12}$ 芳香族烴基，或共同形成可被 $C_{1-6}$ 烷基進行取代的 $C_{3-6}$ 環烷基，

$R^{13}$ 與 $R^{14}$ 獨立表示H、 $C_{1-6}$ 烷基或 $C_{6-12}$ 芳香族烴基， $p1$ 或 $p2$ 表示2以上的整數之情況時，複數的 $R^{13}$ 或 $R^{14}$ 彼此可相同亦可相異，

$p1$ 與 $p2$ 獨立表示0以上且4以下的整數。]

【0076】作為二元醇化合物(II-1)，具體例如可舉出2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷，以2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)為佳。

【0077】二元醇化合物(II)可為氟化醇化合物。作為

二價氟化醇化合物(II)，例如可舉出氟化乙二醇；單氟丙二醇、二氟丙二醇等氟化丙二醇；單氟丁二醇、二氟丁二醇、三氟丁二醇、四氟丁二醇等氟化丁二醇；單氟戊烷二醇、二氟戊烷二醇、三氟戊烷二醇、四氟戊烷二醇、五氟戊烷二醇、六氟戊烷二醇等氟化戊烷二醇；單氟己二醇、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、八氟己二醇等氟化己二醇；單氟庚烷二醇、二氟庚烷二醇、三氟庚烷二醇、四氟庚烷二醇、五氟庚烷二醇、六氟庚烷二醇、七氟庚烷二醇、八氟庚烷二醇、九氟庚烷二醇、十氟庚烷二醇等氟化庚烷二醇；單氟辛烷二醇、二氟辛烷二醇、三氟辛烷二醇、四氟辛烷二醇、五氟辛烷二醇、六氟辛烷二醇、七氟辛烷二醇、八氟辛烷二醇、九氟辛烷二醇、十氟辛烷二醇、十一氟辛烷二醇、十二氟辛烷二醇等氟化辛烷二醇；單氟壬二醇、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、十四氟壬二醇等氟化壬二醇；單氟癸烷二醇、二氟癸烷二醇、三氟癸烷二醇、四氟癸烷二醇、五氟癸烷二醇、六氟癸烷二醇、七氟癸烷二醇、八氟癸烷二醇、九氟癸烷二醇、十氟癸烷二醇、十一氟癸烷二醇、十二氟癸烷二醇、十三氟癸烷二醇、十四氟癸烷二醇、十五氟癸烷二醇、十六氟癸烷二醇等氟化癸烷二醇；氟化二乙二醇、氟化三乙二醇、氟化四乙二醇、氟化五乙二醇、氟化六乙二

醇等氟化聚乙二醇。

**【0078】**醇化合物之使用量僅適宜地調整至可良好地進行反應的範圍即可，相對於所生成的鹵化羰之醇化合物的莫耳比以(2/醇化合物之價數)以上，(20/醇化合物之價數)以下者為佳。例如使用對於所生成的鹵化羰之莫耳比為1以上之二元醇化合物，亦可使用該莫耳比為2以上之一元醇化合物。藉由使用過剩醇化合物時，可更有效率地得到碳酸酯化合物。但，對於所使用的鹵甲烷之鹵化羰的產率因非一定，故將對於鹵甲烷之醇化合物的莫耳比設定在(2/醇化合物之價數)以上，且(20/醇化合物之價數)以下者為佳。例如將對於鹵甲烷之二元醇化合物的莫耳比設定在1以上，對於鹵甲烷之一元醇化合物的莫耳比設定在2以上者為佳。作為二元醇之前述莫耳比，以1.5以上為佳，以2以上為較佳，又以10以下為佳，以5以下為佳。作為一元醇之前述莫耳比，以2以上為佳，以4以上為較佳，又以20以下為佳，以10以下為佳。

**【0079】**欲促進鹵化羰與醇化合物之反應，亦可使用鹼。鹼可分類為無機鹼與有機鹼。作為無機鹼，例如可舉出碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銫等鹼金屬之碳酸鹽；碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇等、第2族金屬之碳酸鹽；碳酸氫鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫銫等、鹼金屬之碳酸氫鹽；氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物；氫氧化鎂、氫氧化鈣等、第2族金屬之氫氧化物；氟化鋰、氟化鈉、氟化鉀、氟化銫等、鹼金屬之氟化物鹽，

以吸濕性或潮解性比較低，鹼金屬或第2族金屬之碳酸鹽或碳酸氫鹽為佳，以鹼金屬之碳酸鹽為較佳。使用無機鹼之情況時，可使用粉末狀等微細者，亦可使用水溶液。作為有機鹼，由藉由四鹵乙烯之光反應的與生成物之低反應性的觀點來看，例如可使用三甲基胺、三乙基胺、二異丙基乙基胺等之三(C<sub>1-4</sub>烷基)胺；鈉tert-丁氧化物、鉀tert-丁氧化物等、鹼金屬之tert-丁氧化物；二氮雜雙環十一碳烯、鋰二異丙基醯胺、鋰四甲基哌啶、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三偶氮聯環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三偶氮聯環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,1,3,3-四甲基胍(TMG)及N-甲基嗎啉等、非求核性之有機鹼，亦可使用吡啶或盧剔啶等低求核性之有機鹼。

**【0080】** 在鹵甲烷之氧化性光分解反應或鹵化羰與醇化合物之反應時，副產生氯化氫等鹵化氫。鹼雖對該鹵化氫之捕捉為有效，但使用線圈反應裝置等口徑小的反應管之情況時，析出鹵化氫與鹼之鹽，有時會引起阻塞。如此情況下，以使用鹵化氫與鹼之鹽成為離子液體之鹼者為佳。作為該鹼，例如可舉出1-甲基咪唑等之咪唑衍生物等之有機鹼等。又，亦可使用吡啶等，該鹽酸鹽之熔點比較低的鹼。

**【0081】** 鹼之使用量雖在可良好地進行反應的範圍下適宜地調整即可，例如相對於鹵甲烷1mol，可設定在1mol

以上且10mol以下。

【0082】例如鹼可添加於醇化合物，亦可與醇化合物共同連續注入。

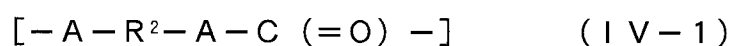
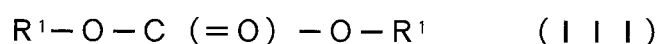
【0083】使鹵化羰與醇化合物進行反應之情況時，亦可使用溶劑。溶劑例如若可添加於含有醇化合物之組成物中即可。作為溶劑，例如可舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑；n-己烷等脂肪族烴溶劑；苯、甲苯、二甲苯、苯甲腈等芳香族烴溶劑；二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑；乙腈等腈系溶劑；二氯甲烷、氯仿等鹵化烴溶劑。

【0084】欲使鹵化羰與醇化合物進行反應的溫度並無特別限定，僅適宜調整即可，例如可設定在0℃以上且250℃以下。作為該溫度，以10℃以上為較佳，以20℃以上為更佳，又以200℃以下或150℃以下為較佳，以100℃以下或80℃以下為更佳。但不使用鹼之情況，或使用鹼且欲更促進反應之情況時，該溫度可為50℃以上或100℃以上等，亦可調整至較高溫度。

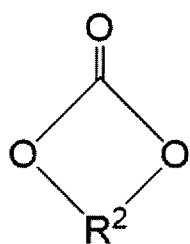
【0085】欲使鹵化羰與醇化合物進行反應的時間並無特別限定，僅適宜地調整即可，例如以0.5小時以上且50小時以下為佳。作為該反應時間，以1小時以上為較佳，以5小時以上為更佳，又以30小時以下為較佳，以20小時以下為更佳。又，即使在完成鹵化羰之生成後，例如亦可繼續攪拌反應液至確認到醇化合物消耗為止。

【0086】藉由鹵化羰與醇化合物之反應，使用一元醇

化合物(I)之情況時，生成下述式(III)所示鏈狀碳酸酯化合物，使用二元醇化合物(II)之情況時，生成含有下述式(IV-1)所示單位之聚碳酸酯化合物或下述式(IV-2)所示環狀碳酸酯化合物。使用二元醇化合物(II)之情況時，生成聚碳酸酯化合物(IV-1)或生成環狀碳酸酯化合物(IV-2)，又此等生成比例主要取決於二元醇化合物(II)中之2個羥基間之距離或化學結構之柔軟性。具體為藉由預備實驗等來確認即可。



【0087】



(IV-2)

【0088】依據本發明，聚合反應可非常有效率地進行，可得到分子量較大之聚碳酸酯化合物。例如依據本發明方法所得的聚碳酸酯化合物藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行分析之聚苯乙烯換算的重量平均分子量為10,000以上，以1,000,000以下為佳，數平均分子量為5,000以上，以500,000以下為佳。

【0089】

#### 4.後反應步驟-鹵化甲酸酯之製造

上述碳酸酯化合物之製造方法中，未使用鹼，且對於

鹵甲烷之醇化合物的莫耳比若未達1時，主要得到鹵化甲酸酯。作為該莫耳比，以0.9以下為佳，以0.8以下為較佳。依據條件，可得到碳酸酯化合物與鹵化甲酸酯之雙方。作為醇化合物，可使用前述一元醇化合物(I)。又，自氟化一元醇化合物(I)可得到鹵化甲酸氟化酯，自非氟化一元醇化合物(I)可得到鹵化甲酸非氟化酯。

### 【0090】

#### 5.後反應步驟-異氰酸酯化合物之製造

藉由使鹵化羰與第一級胺化合物進行反應，可製造異氰酸酯化合物。異氰酸酯化合物作為胺基甲酸酯化合物或胺基甲酸酯化合物等原料為有用。作為反應之態樣，上述碳酸酯化合物之製造方法中，除下述點以外，取代醇化合物僅使用第一級胺化合物即可。

【0091】第一級胺化合物若為具有1以上胺基(-NH<sub>2</sub>基)之化合物即可，並無特別限制，例如可使用第一級胺化合物(V)： $R^3-(NH_2)_m$ 。式中， $R^3$ 表示m價有機基，m表示1以上且6以下的整數，以5以下、4以下或3以下為佳，以1或2為較佳，以2為更佳。

【0092】有機基 $R^3$ 中，作為一價有機基，可舉出與上述碳酸酯化合物之製造方法中之一價有機基 $R^1$ 之相同之基，作為二價有機基，可舉出與二價有機基 $R^2$ 之相同基。又，作為三價以上有機基，可舉出相當於一價有機基 $R^1$ 之例示的三價以上之有機基。例如相當於一價有機基之C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>2-10</sub>烯基及C<sub>2-10</sub>炔基的三價有機基為C<sub>1-10</sub>烷烴三

基、 $C_{2-10}$ 鏈烯三基及 $C_{2-10}$ 炔烴三基。

【0093】藉由鹵化羰與第一級胺化合物(V)之反應，得到異氰酸酯化合物(VI)： $R^3-(N=C=O)_m$ 。但，生成的 $R^3-(N=C=O)_m$ 與第一級胺化合物(V)經反應可能會生成脲化合物 $R^3-[NH-C(=O)-NH-R^3]_m$ 。欲抑制該反應，調整對於鹵甲烷之第一級胺化合物(V)的莫耳比為1以下，或作為第一級胺化合物(V)使用鹽，以不使用鹼者為佳。又，將所生成的鹵化羰溶解於溶劑而調製鹵化羰溶液，對於該溶液添加第一級胺化合物(V)或其溶液而對於第一級胺化合物(V)的鹵化羰之莫耳比保持在超過1，可有效率地製造異氰酸酯化合物。

【0094】目的化合物為異氰酸酯化合物之情況時，雖將對於生成的鹵化羰之第一級胺化合物(V)的莫耳比設定在1以下時為佳，但因難以預測到鹵化羰之正確的生成量，故對於所使用的鹵甲烷之第一級胺化合物(V)的莫耳比設定在未達1者為佳。作為該莫耳比，以0.5以下為佳，以0.2以下為較佳，又以0.001以上為佳，以0.05以上為較佳。另一方面，若目的化合物為脲化合物之情況時，作為該比以2以上為佳，以4以上為較佳，又以20以下為佳，以15以下為較佳。

【0095】目的化合物為異氰酸酯化合物之情況時，因異氰酸酯化合物不容易與胺鹽進行反應，作為第一級胺化合物(V)使用鹽者為佳。作為該鹽，例如可舉出鹽酸鹽、氫溴酸鹽、氫碘酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、過氯酸鹽、磷酸

鹽等無機酸鹽；草酸鹽、丙二酸鹽、馬來酸鹽、富馬酸鹽、乳酸鹽、蘋果酸鹽、檸檬酸鹽、酒石酸鹽、安息香酸鹽、三氟乙酸鹽、乙酸鹽、甲磺酸鹽、p-甲苯磺酸鹽、三氟甲磺酸鹽等有機酸鹽。

【0096】欲進行鹵化羰與第一級胺化合物之反應的溫度，例如欲維持鹵化羰之液體狀態，設定在比與醇化合物之反應溫度低者為佳。例如可將該反應溫度設定在15°C以下，以10°C以下為佳，以5°C以下為較佳，以2°C以下為更佳。該溫度之下限並無特別限制，例如作為該溫度以-80°C以上為佳，以-20°C以上或-15°C以上為較佳。

【0097】目的化合物為異氰酸酯化合物，且使用鹼之情況時，作為鹼，以選自由雜環式芳香族胺及非求核性強鹼的1種以上鹼為佳。雜環式芳香族胺為含有至少一個雜環且具有至少1個-NH<sub>2</sub>以外之胺官能基的化合物。作為雜環式芳香族胺，例如可舉出吡啶、 $\alpha$ -甲基吡啶、 $\beta$ -甲基吡啶、 $\gamma$ -甲基吡啶、2,3-盧剔啶、2,4-盧剔啶、2,6-盧剔啶、3,5-盧剔啶、2-氯吡啶、3-氯吡啶、4-氯吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、4-二甲基胺基吡啶等之、吡啶及其衍生物等。

【0098】所謂「非求核性強鹼」表示藉由立體性障礙而使氮原子上的孤立電子對之求核性變弱但鹼性強之鹼。例如可舉出三乙基胺、N,N-二異丙基乙基胺、三丙基胺、三異丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、十三烷基胺、三十二烷基胺、三苯基胺、三苯甲基胺、N,N-二異丙基乙基胺、1,5,7-三偶氮聯環

[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三偶氮聯環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯(DBN)及1,1,3,3-四甲基胍(TM<sub>G</sub>)。又,亦可使用鹼性度比較高之鹼。例如作為乙腈中之鹼性度( $pK_{BH^+}$ )為20以上之鹼,可使用TBD( $pK_{BH^+}$ : 25.98)、MTBD( $pK_{BH^+}$ : 25.44)、DBU( $pK_{BH^+}$ : 24.33)、DBN( $pK_{BH^+}$ : 23.89)及TM<sub>G</sub>( $pK_{BH^+}$ : 23.30)。

【0099】作為其他鹼,亦可使用三甲基胺、二甲基乙基胺、二乙基甲基胺、N-乙基-N-甲基丁基胺、1-甲基吡咯烷等泛用有機胺。

【0100】且在目的化合物為脲化合物之情況時,以對於鹵甲烷所生成的鹵化羰之第一級胺化合物的莫耳比超過1者為佳。作為該莫耳比,以1.5以上為佳,以2以上為較佳。

### 【0101】

## 6.後反應步驟-胺基甲醯基鹵化物化合物之製造

藉由使鹵化羰與第二級胺化合物進行反應,可製造胺基甲醯基鹵化物化合物。胺基甲醯基鹵化物化合物作為胺基甲酸酯,例如作為具有殺蟲特性之胺基甲酸酯化合物等醫藥或農藥等生理活性物質等合成中間體為有用。作為反應態樣,在上述異氰酸酯化合物之製造方法中,取代第一級胺化合物而使用第二級胺化合物即可。

【0102】第二級胺化合物若為具有1以上的二級胺基(-NHR基)之化合物即可,並無特別限制,例如可使用第二

級胺化合物(XI)： $R^{21}-NH-R^{22}$ 。式中， $R^{21}$ 與 $R^{22}$ 獨立表示一價有機基，可舉出與上述碳酸酯化合物之製造方法中的一價有機基 $R^1$ 的相同基，以 $C_{1-10}$ 烷基為佳。

【0103】藉由鹵化羰與第二級胺化合物(XI)之反應，可得到胺基甲醯基鹵化物化合物(XII)： $R^{21}R^{22}N-C(=O)-X$ (式中， $X$ 為選自由氯、溴及碘所成群的1種以上鹵素基)。但，所生成的 $R^{21}R^{22}N-C(=O)-X$ 與第二級胺化合物(XI)有可能會產生反應而生成脲化合物 $R^{21}R^{22}N-C(=O)-NR^{21}R^{22}$ 。欲抑制該反應，使第二級胺化合物(XI)之使用量調整至比較低，例如將對於甲烷之第二級胺化合物(XI)的莫耳比調整至1以下，以不使用鹼者為佳。又，將所生成的鹵化羰溶解於溶劑中，調製出鹵化羰溶液，對該溶液添加第二級胺化合物(XI)或其溶液，藉由將對於第二級胺化合物(XI)之鹵化羰的莫耳比保持在超過1，可有效率地製造出胺基甲醯基鹵化物化合物。

【0104】目的化合物為胺基甲醯基鹵化物化合物之情況時，將第二級胺化合物(XI)之使用量調整至比較低，例如將對於所生成的鹵化羰之第二級胺化合物(XI)的莫耳比設定在1以下者為佳，但因難以預測鹵化羰之正確生成量，對於所使用的甲烷之第二級胺化合物(XI)的莫耳比設定在未達1者為佳。作為該莫耳比，以0.5以下為佳，以0.2以下為較佳，又以0.001以上為佳，以0.05以上為較佳。另一方面，目的化合物為脲化合物之情況時，作為該比以2以上為佳，以4以上為較佳，又以20以下為佳，以15以下

為較佳。

**【0105】** 欲使鹵化羰與第二級胺化合物(XI)進行反應的溫度，例如欲維持鹵化羰之液體狀態，設定在比與醇化合物之反應溫度低者為佳。例如可使該反應溫度設定在15℃以下，以10℃以下為佳，以5℃以下為較佳，以2℃以下為更佳。該溫度下限雖無特別限制，例如作為該溫度以-80℃以上為佳，以-20℃以上或-15℃以上為較佳。

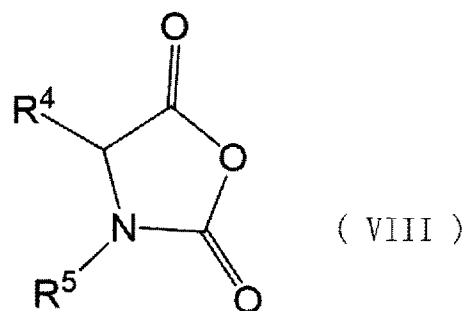
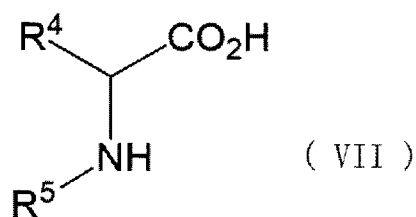
**【0106】** 目的化合物為胺基甲醯基鹵化物化合物，且使用鹼之情況時，作為鹼，以選自在前述異氰酸酯化合物之製造條件下所例示的雜環式芳香族胺及非求核性強鹼的1種以上鹼者為佳。且，目的化合物為脲化合物之情況時，對於甲烷所生成的鹵化羰之第二級胺化合物的莫耳比超過1者為佳。作為該莫耳比，以1.5以上為佳，以2以上為較佳。

**【0107】**

#### 7.後反應步驟-NCA之製造

碳酸酯化合物之上述製造方法中，藉由取代醇化合物使用胺基酸化合物(VII)，亦可能製造出胺基酸-N-羧酸酐(VIII)(NCA)。

**【0108】**



【 0109】 [式中，

$R^4$ 表示反應性基受到保護之胺基酸側鏈基，

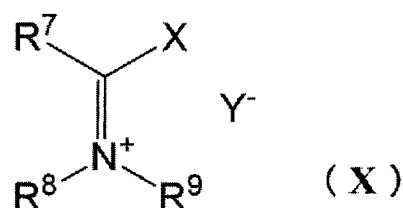
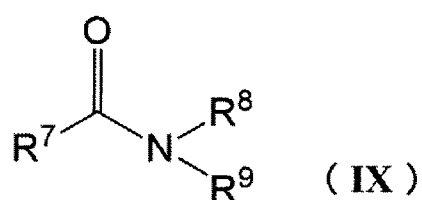
$R^5$ 表示H或 $P^1$ -[-NH-CHR<sup>6</sup>-C(=O)-]<sub>1</sub>- (式中， $R^6$ 表示反應性基受到保護之胺基酸側鏈， $P^1$ 表示胺基之保護基，1表示1以上之整數，1表示2以上之整數的情況時，複數 $R^6$ 彼此可相同亦可相異)。]

【 0110】

#### 8.後反應步驟-維爾斯邁爾試劑(Vilsmeyer reagent)之製造

藉由使鹵化羰與醯胺化合物(IX)進行反應，可製造出維爾斯邁爾試劑(Vilsmeyer reagent)(X)。維爾斯邁爾試劑(Vilsmeyer reagent)之製造中取代醇化合物而使用醯胺化合物(IX)，且未使用鹼以外，實施與上述碳酸酯化合物之相同製造方法即可。

【 0111】



【0112】[式中，

$R^7$ 表示氫原子、 $C_{1-6}$ 烷基或可具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烴基，

$R^8$ 與 $R^9$ 獨立表示 $C_{1-6}$ 烷基或可具有取代基的 $C_{6-12}$ 芳香族烴基，又， $R^8$ 與 $R^9$ 可共同形成4員以上7員以下之環結構、

X表示選自由氯、溴及碘所成群的鹵素基，

Y<sup>-</sup>表示抗衡陰離子。]

【0113】 $C_{6-12}$ 芳香族烴基可具有的取代基，若為不妨礙有關本發明之反應者即可並無特別限制，例如可舉出選自由 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{1-6}$ 烷氧基、鹵素基、硝基及氰基所成群的1以上取代基。取代基之數目僅可被取代即可，並無特別限制，例如可1以上5以下，以3以下為佳，以2以下為較佳，以1為更佳。取代基數為2以上之情況時，取代基彼此可相同亦可相異。

【0114】作為 $R^8$ 與 $R^9$ 可與氫原子共同一起所形成的4員以上7員以下之環結構，例如可舉出吡咯烷基、哌啶基、嗎啉代基。

【0115】作為具體的醯胺化合物(IX)，例如可舉出N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMA)、N-甲基-N-苯基甲醯胺、N-甲基吡咯酮(NMP)、1,3-二甲基咪唑啉酮(DMI)、四甲基尿素、四乙基尿素、四丁基尿素等，由泛用性或成本等觀點來看以DMF為佳。

【0116】作為式(X)中之Y<sup>-</sup>，可舉出來自鹵甲烷的氯

化物離子、溴化物離子及碘化物離子，並無特別限制。

**【0117】** 醯胺化合物之使用量雖適宜地調整至可良好地進行反應的範圍即可，例如對於鹵甲烷 1mL，可設定在 0.1mol 以上且 100mol 以下。

**【0118】** 使鹵化羰與醯胺化合物進行反應之情況時，亦可使用溶劑。溶劑例如可添加於含有醯胺化合物之組成物者即可。作為溶劑，例如可舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑；乙酸乙酯等之酯系溶劑；n-己烷等脂肪族烴溶劑；苯、甲苯、二甲苯、苯甲腈等芳香族烴溶劑；二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑；乙腈等腈系溶劑。

**【0119】** 欲使鹵化羰與醯胺化合物進行反應的溫度並無特別限定，適宜地調整即可，例如可設定在 0℃ 以上且 120℃ 以下。作為該溫度，以 10℃ 以上為較佳，以 20℃ 以上為更佳，又以 100℃ 以下為較佳，以 80℃ 以下或 50℃ 以下為更佳。

**【0120】** 欲使鹵化羰與醯胺化合物進行反應的時間並無特別限定，可適宜地調整者即可，例如以 0.5 小時以上且 50 小時以下為佳。作為該反應時間，以 1 小時以上為較佳，以 5 小時以上為更佳，又以 30 小時以下為較佳，以 20 小時以下為更佳。又，即使在鹵化羰之生成完了後，例如亦可繼續進行反應液的攪拌而確認到醯胺化合物之消耗為止。

**【0121】** 藉由使用維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)

的維爾斯梅爾·哈克反應(Vilsmeier-Haack reaction)，可使具有活性基之芳香族化合物進行醛化或酮化。又，已知維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)可使羧酸化合物之羧基變換成鹵甲醯基。且藉由反應維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)與含有羥基的化合物可得到甲酸酯。

【0122】具有活性基之芳香族化合物(以下稱為「活性芳香族化合物」)為藉由取代基等使其活化之芳香族化合物。例如含有以烷基進行取代的烷基胺基之胺基或羥基等強烈活化芳香族化合物。又，烷基羰基胺基(-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，以C<sub>1-6</sub>烷基為佳)及芳香族基亦可活化芳香族化合物。以下將此等取代基稱為活化基。又，如蔥等，芳香族環經縮合而共軛系擴張之化合物亦被活化，藉由維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)而接受醛化或酮化。推測經活化的部位之 $\pi$ 電子以求電子方式與維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)進行反應，而使其進行醛化或酮化。

【0123】活性芳香族化合物若為經活化且藉由維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)進行醛化或酮化的化合物即可，並無特別限制，例如可舉出藉由上述活化基進行取代的苯或萘等C<sub>6-12</sub>芳香族烴；菲或蔥等亦可藉由上述活化基進行取代的縮合芳香族烴；吡咯、咪唑、吡啶、噻吩、呋喃、噁唑、異噁唑、噻唑、異噻唑、噻二唑等亦可藉由上述活化基進行取代的5員環雜芳基；吡啶、吡嗪、嘧啶、

噻嗪等亦可藉由上述活化基進行取代的6員環雜芳基；吡啶、異吡啶、喹啉、異喹啉、苯並呋喃、異苯並呋喃、色烯等亦可藉由上述活化基進行取代的縮合雜芳基。且，無取代之呋喃或噻吩等在過去雖無藉由維爾斯梅爾·哈克反應之醛化或酮化之報告例，但依據本發明方法可使鄰接雜元素的碳進行醛化或酮化。

【0124】作為上述反應之基質化合物的含有活性基的芳香族化合物、羧酸化合物，及含有羥基的化合物亦可添加於，對於含有醯胺化合物的組成物中吹入含有鹵化羰的氣體後之反應液，亦可在對於含有醯胺化合物的組成物吹入含有鹵化羰的氣體之前或吹入途中添加於反應液中。

【0125】含有活性基的芳香族化合物、羧酸化合物，及含有羥基的化合物之使用量若為適宜調整即可，例如可設定在對於醯胺化合物之0.1倍莫耳以上1.0倍莫耳以下。

【0126】又，維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)亦可用在自羧酸化合物得到羧酸鹵化物。將羧酸化合物經鹵化的維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)返回到醯胺化合物。若將所得的羧酸鹵化物與醇化合物進行反應即可得到酯化合物，若反應羧酸即可得到羧酸酐。且推測到取代醯胺化合物而使用羧酸化合物與鹼時，藉由鹼進行負離子化之羧酸化合物藉由鹵化羰直接變換成羧酸鹵化物。該羧酸鹵化物亦可使用於酯化合物或羧酸酐之製造上。

【0127】

## 9.後處理步驟

因為鹵化羰多為有害，故不使所生成的鹵化羰外漏於系統外者為佳。例如如圖1~4所示，使自所生成的鹵化羰進行反應的反應容器所排出的氣相導入於醇捕捉器中，進一步將自醇捕捉器所排出的氣相導入於鹼捕捉器中者為佳。醇捕捉器在不會使所使用的醇凝固之範圍下，例如可在 $-80^{\circ}\text{C}$ 以上且 $50^{\circ}\text{C}$ 以下程度進行冷卻。又，對於鹼捕捉器，例如可使用氫氧化鈉水溶液或飽和碳酸氫鈉水溶液。

**【0128】** 自鹵化羰所得到的化合物在異氰酸酯化合物等比較不穩定之情況時，亦可對於使鹵化羰進行反應的反應液進一步添加反應基質化合物。或者自鹵化羰所得的化合物若為碳酸酯化合物等比較穩定的情況時，目的化合物可自反應液進行純化。例如於反應液中加入氯仿等水不溶性有機溶劑與水後進行分液，將有機相以無水硫酸鈉或無水硫酸鎂等進行乾燥後，經減壓濃縮後進一步以層析法等進行純化即可。

**【0129】** 本案為依據於2022年12月21日申請的日本國專利申請第2022-203823號主張優先權之利益者。於2022年12月21日申請的日本國專利申請第2022-203823號之說明書全內容作為參考沿用於本案中。

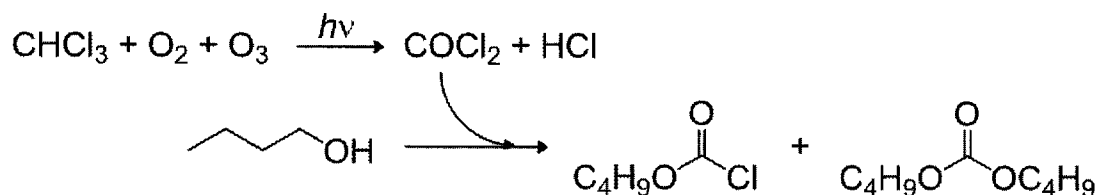
#### [實施例]

**【0130】** 以下舉出實施例更具體說明本發明，但本發明本身並非受到下述實施例限制者，當然在可得到前·後述主旨的範圍下可適當地變更並實施，此等皆包含於本發

明之技術的範圍中。

【0131】

實施例1：氯化羰基之製造



使用如圖1所示的模式流動光反應系統，作為穩定化劑使用含有10ppm之戊烯的氯仿而進行臭氧光氧化。

將氯仿自注射器幫浦送入液體，與在臭氧氣體產生裝置(「PZH-05N」Cofrock Co.製)所產生的臭氧·氧之混合氣體合流，在PTFE試管內以任意比例進行混合，通過加熱至120℃的線圈加熱器，調製出氯仿·臭氧·氧之混合氣體，送入至流動光反應器。流動光反應器(容積：700mL，長度：180mm)係由於圓筒狀硼矽酸玻璃容器(Φ80mm)安裝石英玻璃製之內管(Φ30mm)，於內管裝入20W低壓汞燈(「SUL-20P」Sen special light source company製，發光部位長度：130mm)，及加熱底部至100℃之加熱板(「HTP452AB」ADVANTEC公司製)所構成。且，燈光之波長範圍為185～600nm，吸收峰波長為184.9nm與253.7nm，自燈距離5mm之位置中的波長185nm之光照度為2.00～2.81mW/cm<sup>2</sup>，同位置中之波長254nm的光照度為5.60～8.09mW/cm<sup>2</sup>。將氯仿及臭氧氣體的流速調整如表1所示，流動光反應器中之反應氣體的滯留時間控制在3.4

分鐘，檢討氯仿之臭氧光氧化反應。將在該系統所產生的氣體生成物吹入於放有1-丁醇之第一反應容器，得到氯甲酸酯及碳酸酯之混合生成物。將來自第一反應容器的氣體供給於同樣含有1-丁醇之第二反應容器。分析第一反應容器及第二反應容器中之反應液，求得氯甲酸乙基、二丁基碳酸酯及氯化羰基之生成量。結果如表1所示。且氯化羰基之生成量係假設所生成的氯化羰基全皆與1-丁醇進行反應而算出。

## 【0132】

[表1]

CHCl <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		反應容器	氯酸丁酯	二丁基碳酸酯	未反應CHCl <sub>3</sub>	COCl <sub>2</sub>	變換效率 vs CHCl <sub>3</sub>	未反應CHCl <sub>3</sub>
供給速度	供給量	O <sub>3</sub> 比例	供給速度							
[液] 201.2μL/min [氣] 77mL/min 2.5mmol/min	299mmol	16%	100mL/min 3.7mmol/min	第一	268mmol	3.6mmol	25mmol	271mmol	91%	9%
				第二	1.7mmol	0	0.6mmol	1.7mmol		

## 【0133】

## 實施例2：氯化羰基之製造

使用如圖2所示的模式流動光反應系統，作為穩定化劑使用含有10ppm之戊烯的氯仿而進行臭氧光氧化

將氯仿自注射器幫浦送出液體，與在臭氧氣體產生裝置(「PZH-05N」Cofrock Co.製)所產生的臭氧·氧之混合氣體合流，在PTFE試管內進行混合，通過加熱在120℃之線圈加熱器，調製出氯仿·臭氧·氧之混合氣體，送入至流動光反應器。流動光反應器係由硼矽酸玻璃容器(外寸：250mm×400mm×50mm，板厚：3.3mm，內容積：4157cm<sup>3</sup>)、LED燈(Polarstar公司製之吸收峰波長：365nm，30W，LED(14cm×18cm)×2個)，及加熱至100℃的加熱板

(「HTP452AB」ADVANTEC公司製)所構成。且，自燈距離5mm的位置中之光照度為54.7~54.4mW/cm<sup>2</sup>。調整氯仿及臭氧氣體之流速，將流動光反應器中之反應氣體的滯留時間控制在35分鐘，檢討氯仿之臭氧光氧化反應。將在該系統所產生的氣體生成物吹入於裝有1-丁醇的第一反應容器，得到氯甲酸酯及碳酸酯之混合生成物。來自第一反應容器的氣體供給於同樣含有1-丁醇之第二反應容器。分析第一反應容器及第二反應容器中之反應液，求得氯甲酸乙基、二丁基碳酸酯及氯化羰基之生成量。

又為了比較，除不供給臭氧以外進行相同實驗。

結果如表2所示。

【0134】

[表2]

CHCl <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		COCl <sub>2</sub>	變換效率 vs CHCl <sub>3</sub>	未反應 CHCl <sub>3</sub>
供給速度	穩定化劑	O <sub>3</sub> 比例	供給速度			
2.5mmol/min	戊烯 10ppm	無	33.6mL/min	0.075mmol/h	<0.5%	>99%
	戊烯 10ppm	8%		142mmol/h	95%	4%

【0135】如表2所示的結果，含有作為穩定化劑的戊烯(2-戊烯)之氯仿藉由可見光(365nm)照射時幾乎未被光氧化。

相對於此，若使用加入於氧之臭氧氣體時，即使為含有作為穩定化劑的戊烯之氯仿亦產生光氧化，在95%之高產率下生成氯化羰基。

且，戊烯(2-戊烯)藉由與臭氧之反應而進行分解，藉由<sup>1</sup>H NMR可實驗地確認到產生乙醛及丙醛。

## 【0136】

## 實施例3：氯化羰基之製造

使用如圖3所示的模式流動光反應系統，進行氯仿之臭氧光氧化。作為氯仿，使用含有作為穩定化劑之戊烯者、除去穩定化劑者，又欲分解戊烯而以臭氧進行前處理者。

將氯仿自注射器幫浦送出液體，與在臭氧氣體產生裝置(「PZH-05N」Cofrock Co.製)所產生的臭氧·氧之混合氣體合流，在PTFE試管內進行混合，通過加熱在120°C之線圈加熱器，調製出氯仿·臭氧·氧之混合氣體，送入至流動光反應器。流動光反應器係由PFA試管(內徑：0.2cm，外徑：0.3cm，長度：1940cm，體積：61.0cm<sup>3</sup>)、LED燈(Polarstar公司製，吸收峰波長：365nm，30W，LED(14cm×18cm)×2個)，及加熱至100°C的加熱板(「HTP452AB」ADVANTEC公司製)所構成。且，自燈距離5mm的位置中之光照度為54.7~54.4mW/cm<sup>2</sup>。調整氯仿及臭氧氣體之流速，將流動光反應器中之反應氣體的滯留時間控制在1.5分鐘，檢討氯仿之臭氧光氧化反應。將在該系統所產生的氣體生成物吹入於裝有1-丁醇的第一反應容器，得到氯甲酸酯及碳酸酯之混合生成物。來自第一反應容器的氣體供給於同樣含有1-丁醇之第二反應容器。分析第一反應容器及第二反應容器中之反應液，求得氯甲酸乙基、二丁基碳酸酯及氯化羰基之生成量。

又，為了比較，使用吸收峰波長為405nm之LED燈，

或除未經光照射以外，進行同樣實驗。且自燈距離 5mm 的位置中之光照度為 31.6 ~ 32.4 mW/cm<sup>2</sup>。

結果如表 3 所示。

【 0137 】

[表3]

CHCl <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		照射波長	COCl <sub>2</sub>	變換效率 vs CHCl <sub>3</sub>	未反應 CHCl <sub>3</sub>
供給速度	穩定化劑	O <sub>3</sub>	供給速度				
0.63mmol/min	戊烯	-	16.8mL/min	365nm	N.D.	0%	>99.9%
	-	-		365nm	20.8mmol/h	27%	71%
	戊烯 O <sub>3</sub> 前處理	-		365nm	8.2mmol/h	22%	78%
	-	16%		-	0.8mmol/h	1%	98%
	-	8%		365nm	51.4mmol/h	69%	30%
	-	16%		365nm	56.7mmol/h	76%	24%
	-	16%		405nm	26.3mmol/h	36%	63%
	戊烯	16%		365nm	53.3mmol/h	72%	28%

【 0138 】 如表 3 所示結果，含有戊烯(2-戊烯)作為穩定化劑之氯仿未使用臭氧，僅藉由氧與可見光(365nm)之照射而無進行光氧化。

未含有穩定化劑的氯仿或藉由臭氧進行前處理而分解穩定化劑之氯仿，即使僅進行可見光照射，多少有被光氧化，但該變換效率並非充分。

又，含有穩定化劑之氯仿若無經過光照射，幾乎未被氧化分解。

相對於此，若於氧中添加臭氧時產率會大大提高，若臭氧之比例增加時，產率則更為增加。即使藉由含有穩定化劑之氯仿，在經由併用臭氧時，可良好地製造氯化羰基。

但，使用比照射光波長的波長長的 405nm 之 LED 燈

時，產率多少會減少。又，與其他實施例相比較，變換效率比較低之情況為，推測為因為反應爐中之氣體的滯留時間縮短為1.5分鐘。

#### 【0139】

##### 實施例4：氯化羰基之製造

使用如圖4所示的模式流動光反應系統，作為穩定化劑使用含有約10ppm之戊烯的氯仿而進行臭氧光氧化。

於1L的二口茄型燒瓶中放入液體氯仿，在60℃進行加熱攪拌，將在臭氧氣體產生裝置(「PZH-05N」Cofrock Co.製)所產生的臭氧·氧之混合氣體藉由PTFE試管(內徑：0.2cm，外徑：0.3cm)吹入於液體氯仿中，對燒瓶以光照射。流動光反應器係由附有冷卻用電容器(0℃)之該茄型燒瓶、磁氣攪拌子、LED燈(Polarstar公司製，365nm，30W，LED(14cm×18cm)×1個)及鋁塊浴(block bath)所構成。調整臭氧氣體之流速，將反應器內中之氣體的滯留時間控制在如表4所示，檢討氯仿之臭氧光氧化反應。將在該系統所產生的氣體生成物吹入於裝有1-丁醇的二口茄型燒瓶，得到氯甲酸酯及碳酸酯之混合生成物。分析混合生成物，求得氯甲酸乙基、二丁基碳酸酯及氯化羰基之生成量。結果如表4所示。且表4中之結果係由2小時的反應所算出之平均值。

#### 【0140】

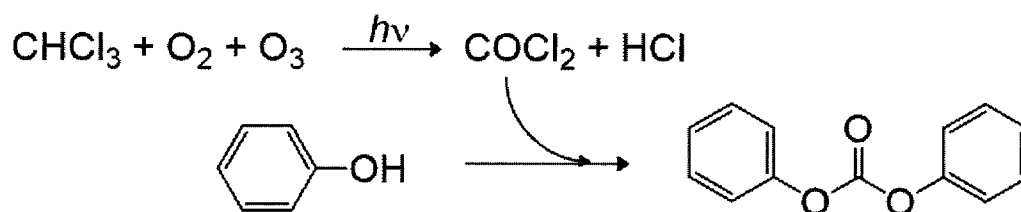
[表4]

CHCl <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		氣體 滯留時間	COCl <sub>2</sub>	變換效率 vs CHCl <sub>3</sub>	氧消耗率 vs O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
穩定化劑	量	O <sub>3</sub>	供給速度				
10ppm 戊烯	80mL	-	67.2mL/min	14min	19mmol/h	2%	6.4%
10ppm 戊烯	80mL	16%	67.2mL/min	14min	289mmol/h	29%	89%
10ppm 戊烯	160mL	16%	134mL/min	7min	629mmol/h	31%	96%

【0141】如表4所示結果，於反應系中未供給臭氧而僅供給氧之情況時，無法充分得到氯化羰基，但藉由供給氧以外亦供給臭氧時，可大幅度改善氯化羰基之產量。

## 【0142】

實施例5：二苯基碳酸酯之製造



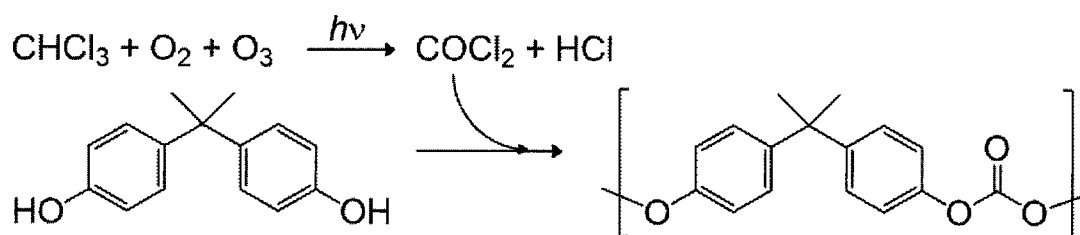
對於如圖3所示模式光反應系統中，將臭氧：氧=16vol%：84vol%之混合氣體以16.8mL/min的流量下供給。另外，將含有作為穩定化劑之戊烯的氯仿以50.3μL/min之流量下注入，以加熱器進行氯化，經與臭氧·氧混合氣體進行混合而可調製出臭氧·氧·氯仿之混合氣體。將臭氧·氧·氯仿混合氣體連續地送入於流動光反應裝置，將吸收峰波長365nm之光在100℃進行照射。另外，將溶解酚(9.411g，100mmol)與吡啶(12.07mL，150mmol)於二氯甲烷(64mL)之溶液放入於二口燒瓶中，在室溫繼續攪拌，將自流動光反應裝置所得的氣體經2小時吹入。於反應溶液中加入2M鹽酸進行分液，將有機相以蒸餾水洗

淨，以無水硫酸鈉乾燥。自有機相藉由蒸發器將溶劑減壓餾去，將所得的殘渣在 80°C 下進行 3 小時的真空乾燥後，得到白色固體的目的化合物 (9.57g, 44.7mmol)。對於原料酚之分離產率為 89%。

雖臭氧會使酚進行氧化而使其著色成褐色之顧慮，但在本反應中並未確認到如此著色，依據目視觀察，與除僅使用氧以外而同樣地所製造的二苯基碳酸酯比較，使用臭氧而製造的二苯基碳酸酯的著色較為少。該機制雖不明，但推測可能係藉由臭氧之脫色效果而得。

### 【0143】

#### 實施例 6：聚碳酸酯之製造



在如圖 3 所示模式光反應系統中，將臭氧：氧 = 16vol%：84vol% 之混合氣體以 16.8mL/min 的流量進行供給。另外，將含有作為穩定化劑的戊烯之氯仿以 50.3 $\mu$ L/min 之流量注入，在加熱器進行氯化，藉由與臭氧·氧混合氣體之混合，調製出臭氧·氧·氯仿之混合氣體。將臭氧·氧·氯仿混合氣體連續性地送入流動光反應裝置，將吸收峰波長 365nm 之光在 100°C 進行照射。另外，將溶解雙酚 A (11.41g, 50mmol) 與吡啶 (20.12mL, 250mmol) 於

二氯甲烷(128mL)的溶液放入於二口燒瓶中，在室溫進行攪拌下，將自流動光反應裝置所得的氣體經2小時吹入。其後進一步在室溫進行2小時攪拌。於反應溶液添加2M鹽酸而分液，將有機相以蒸餾水進行洗淨，以無水硫酸鈉乾燥。自有機相以蒸發器將溶劑減壓餾去，添加n-己烷，將所生成的沈澱過濾後，藉由以80℃進行2小時的真空乾燥後得到白色固體的目的化合物(9.18g, 36.1mmol)。相對於原料雙酚A之分離產率為72%。

【0144】又，所得的聚碳酸酯之中，將可溶解的一部分藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行分析，藉由標準聚苯乙烯換算而求得分子量。GPC之使用裝置、管柱及測定條件如以下所示。

裝置：「LC-2000」日本分光公司製

幫浦：「4溶劑低壓梯度幫浦PU-2089」日本分光公司製

檢測器：「差示屈折檢測器RI-4030」日本分光公司製

導管柱：「TSKgel GuardcolumnH<sub>HR</sub>-H」×1根，Tosoh公司製

分析管柱：「TSKgelG5000H<sub>HR</sub>」×1根 + 「TSKgelG4000H<sub>HR</sub>」×1根，Tosoh公司製

溶劑：HPLC等級THF

試樣前處理：ADVANTEC DISMIC-03JP(孔徑0.5μm)

試樣注入量：25μL

試料濃度：0.2w/v% in HPLC等級 THF 溶液

溶劑流速：1.0mL/min

測定溫度：40°C

標準聚苯乙烯：「GPC校正用聚苯乙烯標準」Kemco Plus Co., Ltd.製

結果如以下所示。

**【0145】**

[表5]

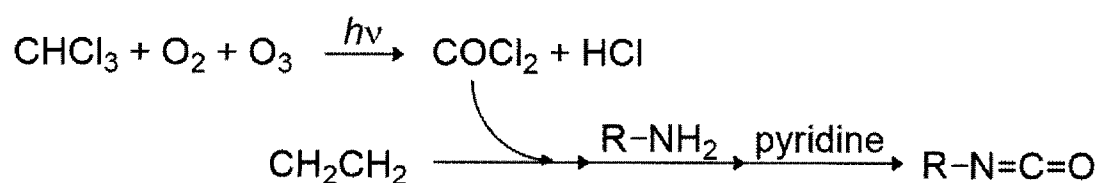
$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
306,500	133,300	2.30

**【0146】** 雖臭氧會使酚進行氧化而使其著色成褐色之顧慮，但在本反應中並未確認到如此著色，依據目視觀察，與除僅使用氧以外而同樣地所製造的聚碳酸酯比較，使用臭氧而製造的聚碳酸酯的著色較為少。因此，依據本發明方法具有製造更高透明度之聚碳酸酯的可能性。

又，大多數由本發明方法所得的聚碳酸酯在有機溶劑中為不溶解，即使由可溶性部分之分子量來看，亦遠遠超過僅使用氧以外在同樣下所製造的聚碳酸酯之分子量。因此，推測藉由除氧以外亦使用臭氧，不僅進行氯仿之氧化光分解反應，亦有加速聚合反應的可能性。

**【0147】**

實施例7：異氰酸酯之製造



於圖3所示模式光反應系統中，將臭氧：氧=16vol%：84vol%之混合氣體以16.8mL/min的流量下供給。另外，將含有作為穩定化劑之戊烯的氯仿以50.3μL/min的流量下注入，藉由在加熱器進行氯化，與臭氧·氧混合氣體進行混合，調製出臭氧·氧·氯仿之混合氣體。將臭氧·氧·氯仿混合氣體以連續方式送入於流動光反應裝置，將吸收峰波長365nm的光在100°C下照射。另外，將二氯甲烷(100mL)放入於二口燒瓶中，在0°C進行攪拌，並將自流動光反應裝置所得的氣體經1小時或2小時而吹入。

切斷LED燈之電源，停止氯仿之注入，在一般的室內燈下，將在表6所示的胺或二胺之二氯甲烷溶液注入於上述二氯甲烷溶液。其次，添加所添加的胺或二胺之胺基的5倍莫耳量之吡啶，在0°C進行1小時攪拌。

於反應液添加作為內部標準之1,2-二氯乙烷，藉由<sup>1</sup>H NMR進行分析後，確認到生成作為目的化合物之異氰酸酯之96%以上的產率。結果如表6所示。且表6中之變換效率為相對於所使用的原料胺或原料二胺之變換效率。

**【0148】**

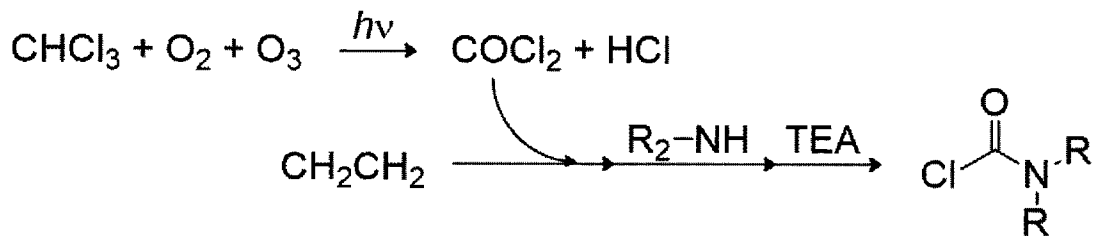
[表6]

Entry	胺或二胺		CHCl <sub>3</sub> 全注入量	氣體 注入時間	吡啶	生成 異氰酸酯	變換效率
	化合物名	量					
1	Aniline	20mmol	38.3mmol	1h	100mmol	19.3mmol	97%
2	1H,1H- Heptafluoro butylamine	20mmol	37.4mmol	1h	100mmol	9.6mmol	96%
3	4,4'- Diaminodiphenyl methane	10mmol	36.3mmol	1h	100mmol	9.7mmol	97%
4	1,6-Diamino hexane	20mmol	75.6mmol	2h	200mmol	19.3mmol	96%

【0149】在僅使用氧之同樣反應下，吡啶會造成著色，使得反應溶液變成茶色。但，除氧以外亦使用臭氧時，不會引起著色，含有生成物之反應溶液為無色透明。推測在本發明方法中，藉由臭氧可除去造成著色之某種因子。

## 【0150】

實施例8：胺基甲醯基氯化物之製造



在圖3所示模式光反應系統，將臭氧：氧=16：84(體積比)之混合氣體以16.8mL/min的流量進行供給。另外，作為穩定化劑含有戊烯之氯仿以26.82μL/min的流量下注入，在加熱器進行氯化，藉由與臭氧-氧混合氣體進行混合，調製出臭氧-氧-氯仿之混合氣體。

將臭氧-氧-氯仿混合氣體連續地送入流動光反應裝置，將吸收峰波長365nm之光在100℃進行照射。另外，

將二氯甲烷(200mL)放入於二口燒瓶，在0°C進行攪拌，並將自流動光反應裝置所得之氣體經1小時吹入。

切斷LED燈之電源，停止氯仿之注入，在一般室內燈下，將表7所示的二級胺或其鹽酸鹽(15mmol)注入於上述二氯甲烷溶液。其次，添加所添加的胺之4倍莫耳量的三乙基胺(TEA)(60mmol)，在0°C進行1小時攪拌。

於反應液添加作為內部標準之1,2-二氯乙烷，藉由<sup>1</sup>H NMR進行分析時，確認到生成的作為目的化合物之胺基甲醯基氯化物之產率為75~97%。結果如表7所示。且，表7中之變換效率為對於所使用的原料第二級胺之變換效率。

### 【0151】

[表7]

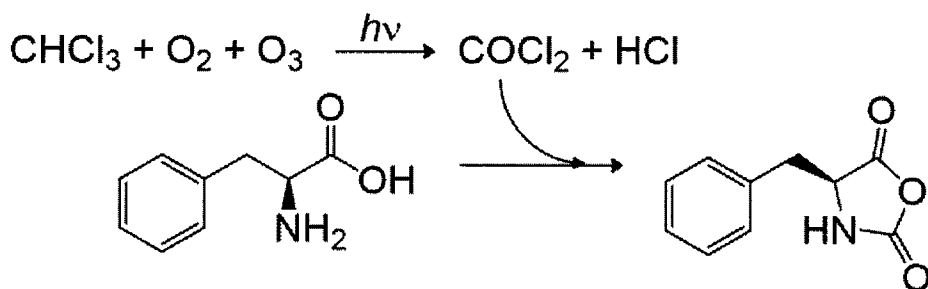
R	二級胺		CHCl <sub>3</sub>		TEA	產量	變換效率 (對胺)
	鹽	量	注入時間	全注入量			
Me	HCl	15mmol	1h	20.0mmol	60mmol	14.6mmol	97%
iPr	—	15mmol	1h	20.3mmol	60mmol	14.2mmol	95%
Et	—	15mmol	1h	20.0mmol	60mmol	14.6mmol	97%
Ph	—	15mmol	1h	20.3mmol	60mmol	11.2mmol	75%

【0152】又，作為比較，不使用臭氧而僅使用氧而進行同樣實驗。該結果為TEA引起著色，使反應溶液變成茶色。

相對於此，除氧以外亦使用臭氧時，不會引起著色，含有生成物之反應溶液為無色透明。推測在本發明方法中，藉由臭氧可除去造成著色之某種因子。

### 【0153】

實施例9：苯基丙胺酸-N-羧酸酐之製造



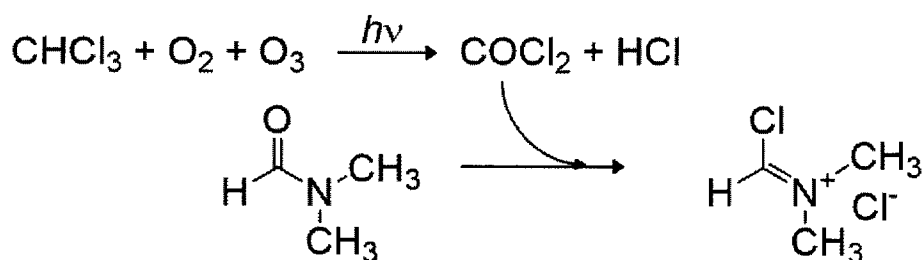
在如圖3所示模式光反應系統中，將臭氧：氧=16：84(體積比)之混合氣體以16.8mL/min的流量進行供給。另外，將含有作為穩定化劑之戊烯的氯仿以50.3 $\mu$ L/min之流量注入，以加熱器進行氣化，藉由與臭氧-氧混合氣體進行混合，調製出臭氧-氧-氯仿之混合氣體。

將臭氧-氧-氯仿混合氣體連續地送至流動光反應裝置，將吸收峰波長365nm之光在100 $^{\circ}$ C進行照射。另外，將L-苯基丙胺酸(6.6g，40mmol)懸浮於氯仿(60mL，740mmol)與乙腈(60mL，1.1mol)之混合溶液的溶液放入於二口燒瓶中，在70 $^{\circ}$ C進行攪拌，且將自流動光反應裝置所得的氣體經2小時吹入。

其次，於反應液中添加作為內部標準之二氯甲烷(2.56mL，40mmol)，藉由 $^1\text{H}$  NMR進行分析結果，確認作為目的化合物之苯基丙胺酸-N-羧酸酐的生成(產率：>99%)。

### 【0154】

實施例10：維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)之製造



在圖3所示模式光反應系統中，將臭氧：氧=16：84(體積比)之混合氣體以16.8mL/min的流量進行供給。另外，含有作為穩定化劑之戊烯的氯仿以50.3 $\mu$ L/min的流量下注入，以加熱器進行氯化，藉由與臭氧-氧混合氣體進行混合，調製出臭氧-氧-氯仿之混合氣體。

將臭氧-氧-氯仿混合氣體連續送至流動光反應裝置，將吸收峰波長365nm之光在100 $^{\circ}$ C進行照射。另外將溶解DMF(1.55mL，20mmol)於氯仿(20mL)之溶液放入於二口燒瓶中，在室溫進行攪拌下，將自流動光反應裝置所得的氣體經1小時吹入。繼續停止氣體之供給與光照射，對反應液在50 $^{\circ}$ C攪拌1.5小時。其後，停止攪拌後將反應液分離成二層。

【0155】將各層藉由 $^1\text{H}$  NMR進行分析後，於下層幾乎未見到維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)之吸收峰。另一方面，在上層確認到作為維爾斯邁爾試劑之(氯亞甲基)二甲基氯化亞胺的吸收峰。又，於上層中之殘留DMF與維爾斯邁爾試劑之比(DMF：維爾斯邁爾試劑)由吸收峰強度來看約1：6，最大評估為生成17mmol之維爾斯邁爾試劑。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種製造鹵化羰之方法，其特徵為含有在氧及臭氧的存在下，對具有選自由氯、溴及碘所成群的1種以上鹵素基的鹵甲烷照射光之步驟。

【請求項2】如請求項1之方法，其係對含有前述鹵甲烷、前述氧及前述臭氧之混合氣體照射光。

【請求項3】如請求項1之方法，其中相對於前述氧與前述臭氧之合計而言，前述臭氧的比例為1vol%以上且20vol%以下。

【請求項4】如請求項2之方法，其中相對於前述臭氧的前述鹵甲烷之體積比為0.1倍以上且50倍以下。

【請求項5】如請求項2之方法，其中前述混合氣體中未含有氯。

【請求項6】如請求項1之方法，其中對前述鹵甲烷照射前述光之時間為60秒以上且5000秒以下。

【請求項7】如請求項1之方法，其中對前述鹵甲烷照射前述光時的溫度為50°C以上且200°C以下。

【請求項8】一種製造碳酸酯化合物之方法，其特徵為含有藉由如請求項1~7中任一項之方法而製造鹵化羰之步驟，及使醇化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

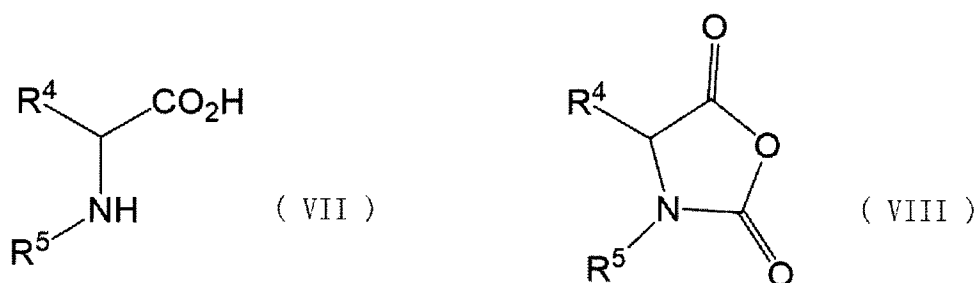
【請求項9】一種製造鹵化甲酸酯化合物之方法，其特徵為含有藉由如請求項1~7中任一項之方法而製造鹵化羰之步驟，及使醇化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

【請求項10】一種製造異氰酸酯化合物之方法，其特

徵為含有藉由如請求項1~7中任一項之方法而製造鹵化羰之步驟，及使第一級胺化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

【請求項11】一種製造胺基甲醯基鹵化物化合物之方法，其特徵為含有藉由如請求項1~7中任一項之方法而製造鹵化羰之步驟，及使第二級胺化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟。

【請求項12】一種製造胺基酸-N-羧酸酐之方法，其中前述胺基酸-N-羧酸酐為下述式(VIII)所示者，其特徵為含有藉由如請求項1~7中任一項之方法而製造鹵化羰之步驟，及使下述式(VII)所示胺基酸化合物與前述鹵化羰進行反應之步驟，

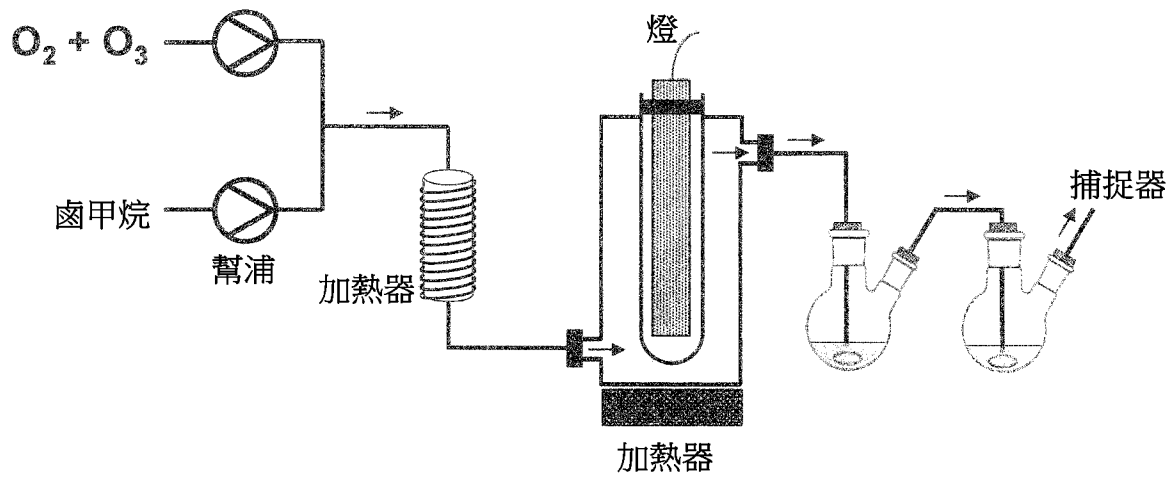


[式中， $R^4$ 表示反應性基受到保護之胺基酸側鏈基， $R^5$ 表示H或 $P^1-[-NH-CHR^6-C(=O)-]_1-$ (式中， $R^6$ 表示反應性基受到保護之胺基酸側鏈， $P^1$ 表示胺基之保護基，1表示1以上之整數，1表示2以上之整數的情況時，複數的 $R^6$ 彼此可相同亦可相異)]。

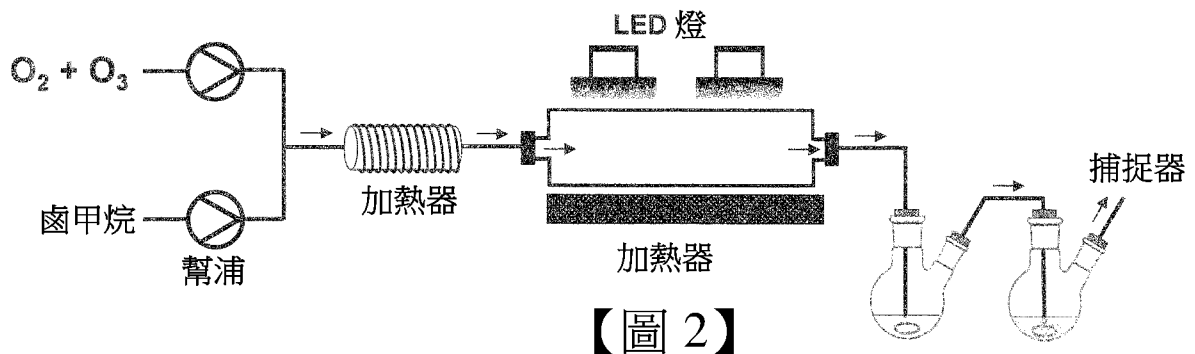
【請求項13】一種製造維爾斯邁爾試劑(Vilsmeier reagent)之方法，其中前述維爾斯邁爾試劑為下述式(X)所



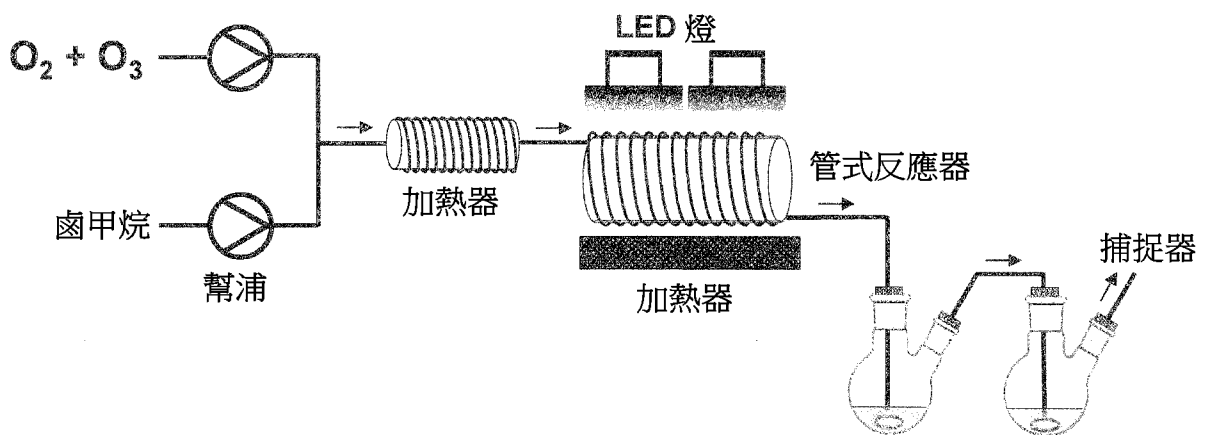
【發明圖式】



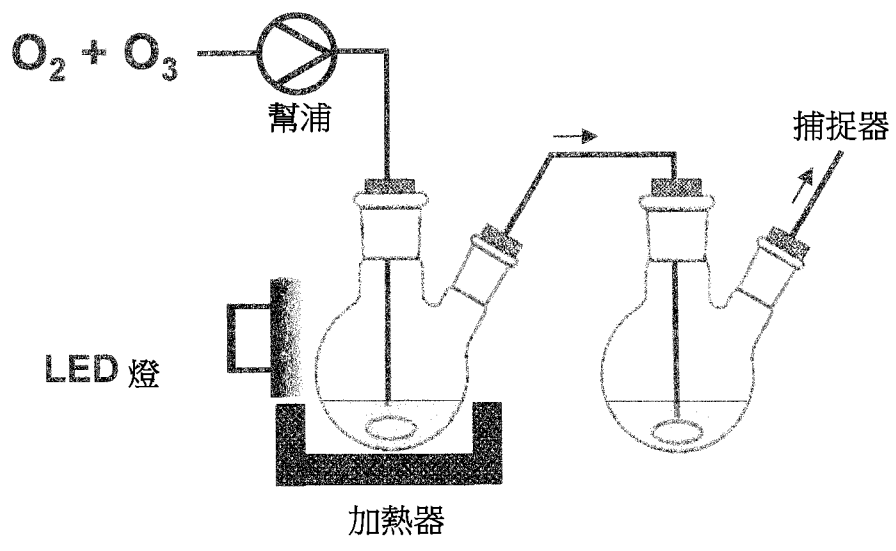
【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】