

明 細 書

発明の名称：ハロゲン化カルボニルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲン化カルボニルを安全かつより低コストで製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 塩化カルボニル等のハロゲン化カルボニルは、様々な化合物の合成中間体として非常に重要である。例えばカーボネート誘導体は、一般的に、塩化カルボニルと求核性官能基含有化合物から製造される。

[0003] しかし、塩化カルボニルは水と容易に反応して塩化水素を発生させたり、毒ガスとして利用された歴史があるなど、非常に有毒なものである。塩化カルボニルは主として、活性炭触媒の存在下、無水塩素ガスと高純度一酸化炭素との高発熱気相反応によって製造される（特許文献1等）。ここで用いる一酸化炭素も有毒である。塩化カルボニルの基本的な製造プロセスは、1920年代から大きく変わっていない。そのようなプロセスによる塩化カルボニルの製造には、高価で巨大な設備が必要である。しかし、塩化カルボニルの高い毒性のために、幅広い安全性の確保がプラント設計に不可欠であり、それが製造コストの増大につながる。また、塩化カルボニルの大規模製造プロセスは、多くの環境問題を引き起こすおそれがある。その他、塩化カルボニルはトリホスゲン〔炭酸ビス（トリクロロメチル）〕やジホスゲン（クロロギ酸トリクロロメチル）をトリエチルアミン等の塩基により分解して製造される。しかし、トリホスゲンやジホスゲンは高価な試薬であるし、何らかの物理刺激もしくは化学刺激で塩化カルボニルに分解する潜在的危険性を持ち、また自身も高い毒性を有することが知られている。

[0004] そこで本発明者は、ハロゲン化炭化水素に酸素存在下で光照射してハロゲンおよび／またはハロゲン化カルボニルを生成させる技術を開発している（特許文献2）。かかる技術によれば、アミン化合物やアルコール化合物な

どの反応基質化合物を共存させておくことにより、生成したハロゲン化カルボニルを即座に反応させることができるため、安全であるといえる。

[0005] また、反応に用いられなかったハロゲン化カルボニルは、トラップにより回収して外部に漏出させないことも可能である。例えば本発明者は、ハロゲン化炭化水素とアルコールを含む混合物に酸素存在下で光照射することによりハロゲン化カルボン酸エステルを製造する技術も開発している（特許文献3）。本発明者は、ハロゲン化炭化水素、求核性官能基含有化合物、および塩基を含む組成物に酸素存在下で光照射することによりカーボネート誘導体を製造する技術も開発している（特許文献4 および特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9－59012号公報

特許文献2：特開2013－181028号公報

特許文献3：国際公開第2015／156245号パンフレット

特許文献4：国際公開第2018／211952号パンフレット

特許文献5：国際公開第2018／211953号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように、本発明者は、ハロゲン化炭化水素に酸素存在下で光照射してハロゲン化カルボニルを生成させる技術を開発している。ハロゲン化炭化水素としては、一旦使用したものを再利用することも可能である。しかし、再利用可能なハロゲン化炭化水素の多くは溶媒として使用されたものであり、常温常圧で液体であるので、気相で反応させるためには簡易的な精製作業やガス化のためのエネルギーが必要となる。また、ハロゲン化炭化水素は比較的高価であるといえる。更に、メタンは安価であるが、温室効果ガスとして地球温暖化係数が二酸化炭素の約25倍であることから、積極的な消費が望まれている。

そこで本発明は、ハロゲン化カルボニルを、安全に、低コストおよび低環境負荷で製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、酸素の存在下でメタンを反応させると爆発の危険があるのに対して、メタン、ハロゲン単体ガス、及び酸素を含む混合ガスに光を照射することにより、ハロゲン化カルボニルを安全に製造できることを見出して、本発明を完成した。

以下、本発明を示す。

[0009] [1] ハロゲン化カルボニルを製造するための方法であって、メタン、ハロゲン単体ガス、及び酸素を含む混合ガスに光を照射する工程を含むことを特徴とする方法。

[2] 前記ハロゲン化カルボニルが塩化カルボニルであり、前記ハロゲン単体ガスが塩素ガスである前記[1]に記載の方法。

[3] 前記光が360nm以上、830nm以下のピーク波長を有する前記[1]または[2]に記載の方法。

[4] 前記混合ガスに常温で前記光を照射する前記[1]～[3]のいずれか一項に記載の方法。

[5] 前記光の照射のための光源と前記混合ガスとの最短距離が1m以下である前記[1]～[4]のいずれか一項に記載の方法。

[6] 更に、前記混合ガスに光を照射することにより副生するハロゲン化水素を塩基性ナトリウム塩で中和することによりハロゲン化ナトリウム水溶液を得る工程を含む前記[1]～[5]のいずれか一項に記載の方法。

[7] 更に、ハロゲン化ナトリウム水溶液の電気分解によりハロゲン単体ガスと水酸化ナトリウムを得る工程を含む前記[1]～[6]のいずれか一項に記載の方法。

[8] カーボネート化合物を製造するための方法であって、

前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

アルコール化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

〔９〕 ハロゲン化ギ酸エステル化合物を製造するための方法であって、
前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

アルコール化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

〔１０〕 イソシアネート化合物を製造するための方法であって、
前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

第一級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

〔１１〕 カルバモイルハライド化合物を製造するための方法であって、
前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

第二級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

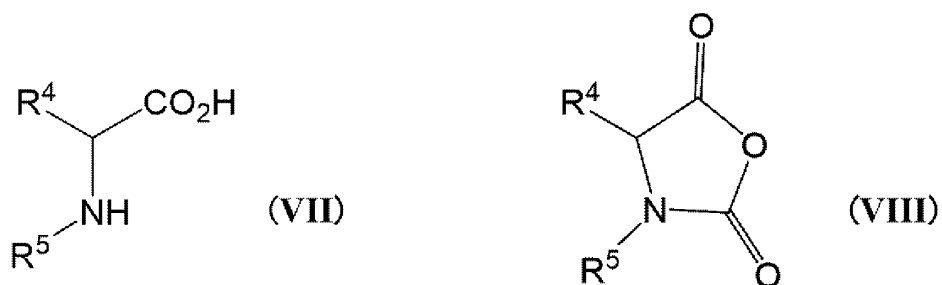
〔１２〕 アミノ酸－Ｎ－カルボン酸無水物を製造するための方法であって、

前記アミノ酸－Ｎ－カルボン酸無水物は下記式（ⅤⅠⅠ）で表されるものであり、

前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

下記式（ⅤⅠⅠ）で表されるアミノ酸化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[0010] [化1]



[0011] [式中、

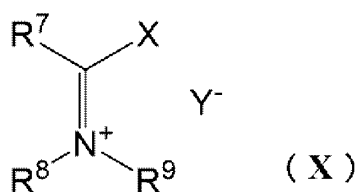
R^4 は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖基を示し、

R^5 は、H、又は $P^1 - [-NH - CH(R^6) - C(=O) -]_l -$ (式中、 R^6 は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖を示し、 P^1 はアミノ基の保護基を示し、 l は1以上の整数を示し、 l が2以上の整数の場合、複数の R^6 は互いに同一であっても異なってもよい)を示す。]

[13] ビルスマイヤー試薬を製造するための方法であって、

前記ビルスマイヤー試薬が下記式(X)で表される塩であり、

[0012] [化2]



[0013] [式中、

R^7 は、水素原子、 C_{1-6} アルキル基、又は置換基を有していてもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基を示し、

R^8 と R^9 は、独立して、 C_{1-6} アルキル基、又は置換基を有していてもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基を示し、また、 R^8 と R^9 は一緒になって4員以上7員以下の環構造を形成してもよく、

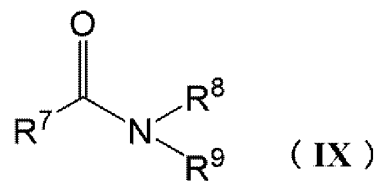
Xは、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択されるハロゲン基を示し、

Y⁻はカウンターアニオンを示す。]

前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

前記ハロゲン化カルボニルと下記式（Ⅸ）で表されるアミド化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[0014] [化3]



[0015] [式中、R⁷～R⁹は上記と同義を示す。]

〔１４〕 ウレア化合物を製造するための方法であって、

前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

第一級アミン化合物または第二級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

発明の効果

[0016] 本発明方法によれば、安価で地球温暖化係数が二酸化炭素に比べて高いメタンを原料とし、より低コストおよび低環境負荷でハロゲン化カルボニルを製造することができる。また、酸素の存在下でメタンを反応させると爆発の危険があるが、メタン、ハロゲン単体ガス、及び酸素を含む混合ガスに光を照射すれば、おそらく反応が速やかに進行することにより、ハロゲン化カルボニルが安全に生成する。更に本発明では、生成したハロゲン化カルボニルを同一系内で反応基質化合物を含む溶液などに供給して反応させたり、反応後のガスをトラップへ導入することにより、ハロゲン化カルボニルを系外に漏出させないか或いはほとんど漏出させないことも可能である。よって本発明は、塩化カルボニル等のハロゲン化カルボニルを、安全に、低コストおよび低環境負荷で製造することができ、延いてはカーボネート誘導体などハロ

ゲン化カルボニルを用いて製造される化合物を、安全かつ効率的に、低コストおよび低環境負荷で製造できるものとして、産業上有用である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明に用いられる反応装置の構成の一例を示す模式図である。

[図2]本発明に係る反応ガスを ^{13}C NMRで分析した結果である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明方法を工程毎に説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。

[0019] ・光照射工程

本工程では、メタン、ハロゲン単体ガス、及び酸素を含む混合ガスに光を照射することにより、ハロゲン化カルボニルを生成させる。なお、ハロゲン化カルボニルはジハロゲン化カルボニルともいい、例えば塩化カルボニルは二塩化カルボニルともいう。

[0020] メタンの沸点は -161.6°C であり、常温常圧で気体であることから、例えばメタンガスボンベからのメタンをそのまま用いてもよい。或いは、メタン菌を使って、生ごみ、紙ごみ、家畜の糞尿などの有機物をメタン発酵することにより得られる低環境負荷のメタンガスを利用したり、メタンハイドレート由来のメタンを使うことも可能である。更に、都市ガスの大部分はメタンガスであるため、都市ガスをそのまま使ったり、都市ガスから精製したメタンガスを使うことも可能である。また、二酸化炭素と水素からメタンを製造する方法も開発されており、かかる方法により合成されたメタンガスを使用してもよい。

[0021] メタンを含む原料ガスとしては、バイオガスを用いてもよい。バイオガスとは、家畜などの生物の排泄物、生ゴミ、下水などの汚水に由来する汚泥、紙ゴミ、草木ゴミ、エネルギー作物などのメタン発酵により発生するガスであり、メタンおよび二酸化炭素を主成分とする。例えば、バイオガスは50～75vol%のメタンと25～50vol%の二酸化炭素を含み、その他、窒素、水素、硫化水素、酸素、シロキサンなどを含む場合がある。バイ

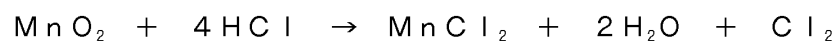
オガスは、生物由来資源をメタン発酵して得られるものであり、また本発明により炭素を固定化できることから、カーボンネガティブであるといえる。バイオガスのうち、下水汚泥の嫌気性発酵により発生するものを消化ガスといい、本発明では消化ガスも用いることができる。

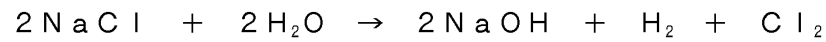
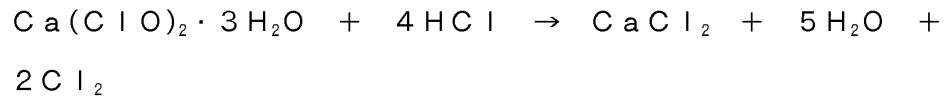
[0022] メタンを含む原料ガスとしては、都市ガスを用いることもできる。都市ガスはメタンガスを主成分とするものであるが、精製メタンガスよりも安価であるし、本発明方法の反応を妨げる成分は含まれていないか、或いはほとんど含まれていない。例えば、ある都市ガス製品の成分組成は、メタン約88.9 vol %、エタン約6.8 vol %、プロパン約3.1 vol %、ブタン約1.2 vol %であった。

[0023] メタンの使用量は、十分量のハロゲン化カルボニルが得られる範囲で適宜調整すればよいが、例えば、生成したハロゲン化カルボニルと反応させるべき反応基質化合物に対して0.1倍モル以上用いればよい。メタンの使用量の上限は特に制限されないが、例えば、反応基質化合物に対して200倍モル以下とすることができる。上記使用量としては、1倍モル以上、5倍モル以上または10倍モル以上が好ましく、20倍モル以上がより好ましく、25倍モル以上がより更に好ましく、また、150倍モル以下が好ましく、100倍モル以下がより好ましく、50倍モル以下がより更に好ましい。

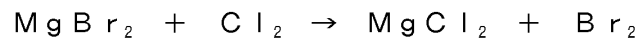
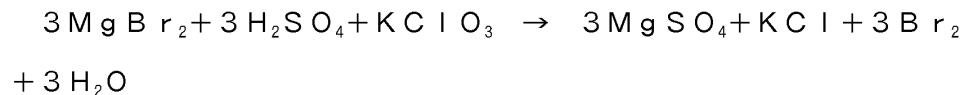
[0024] 本発明では、ガス状のハロゲン単体を用いる。ハロゲン単体としては、塩素、臭素およびヨウ素を挙げることができ、臭素の沸点は58.8℃であり、ヨウ素は昇華させる必要があることから、塩素および臭素が好ましく、塩素がより好ましい。

[0025] ハロゲン単体ガスの供給源としては、市販のハロゲン化単体ガスボンベ等を用いてもよいが、ハロゲン単体ガスを用時調製してもよい。例えば塩素は、酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱したり、次亜塩素酸カルシウムに濃塩酸を添加したり、工業的には塩化ナトリウム水溶液の電気分解により製造される。





[0026] 臭素は、臭化物イオンの第2族金属塩に KClO_3 と H_2SO_4 を加えて加熱したり、臭化物イオンの第2族金属塩を流下して塩素ガスを向流的に下から導入して製造する。



[0027] ヨウ素は、ヨウ化物イオンを含むかん水から、空気を使って気化し易いヨウ素を追い出したり（ブローアウト法）、ヨウ化物イオンをイオン交換樹脂に選択的に吸着させて濃縮する方法（イオン交換法）により製造することができる。

[0028] ハロゲン単体ガスの使用量は、十分量のハロゲン化カルボニルが得られる範囲で適宜調整すればよいが、例えば、メタン1モルに対して、0.5倍モル以上、5倍モル以下とすることができる。当該比としては、0.8倍モル以上が好ましく、1倍モル以上がより好ましく、また、3倍モル以下が好ましく、2倍モル以下が好ましい。

[0029] ハロゲン単体ガスにより反応が促進される機構は必ずしも明らかではないが、ハロゲン単体と酸素が光反応して生成するハロゲン酸化物がメタンと反応する可能性がある。例えば、塩素酸化物として、一酸化塩素、二酸化塩素、七酸化二塩素が挙げられる。

[0030] 酸素源としては、酸素を含む気体であればよく、例えば、空気や、精製された酸素を用いることができる。精製された酸素は、窒素やアルゴン等の不活性ガスと混合して使用してもよい。コストや容易さの点からは空気を用いることもできる。また、空気を用いることにより、爆発の危険をより一層低減することができる。例えば、酸素含有ガス中の酸素含有率は、15体積%以上、100体積%以下に調整することができるが、当該酸素含有率を低

減することによりメタンの過剰な酸化反応を抑制できる可能性があるため、当該酸素含有率は75体積%以下または50体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましく、また、空気を用いることも好ましい。酸素含有ガス中の酸素含有率は、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガスで調整することができる。また、不可避的不純物以外、実質的に酸素のみを用いることも好ましい。酸素を含む気体の供給方法は特に限定されず、マスフローコントローラーを取り付けた酸素ボンベから反応系内に供給してもよく、また、酸素発生装置から反応系内に供給してもよい。

[0031] 酸素の使用量は、十分量のハロゲン化カルボニルが得られる範囲で適宜調整すればよいが、例えば、メタン1モルに対して、0.1倍モル以上、5倍モル以下とすることができる。当該比としては、0.2倍モル以上が好ましく、0.5倍モル以上がより好ましく、また、4倍モル以下または2倍モル以下が好ましく、1.5倍モル以下または1倍モル以下が好ましい。

[0032] 酸素への光照射によりオゾンが発生し、かかるオゾンが反応に関与している可能性もあり得る。また、酸素に加えてオゾンを併用してもよい。

[0033] メタン、ハロゲン単体ガスおよび酸素を含む混合ガスは、光を照射するための光反応容器に各原料ガスを供給して当該光反応容器でバッチ式または連続的に調製することができる。メタン、ハロゲン単体ガスおよび酸素から選択される2以上の原料ガスを事前に混合した上で光反応容器に供給してもよい。例えば、図1に例示的に示す態様では、酸素含有ガスと塩素ガスを事前に混合し、更にメタンガスを混合して混合ガスを調製している。

[0034] 混合ガスにおけるメタンの濃度は適宜調整すればよいが、例えば、5vol%以上、30vol%以下とすることができる。当該濃度が5vol%以上であれば、ハロゲン化カルボニルをより効率的に製造することが可能になり、30vol%以下であれば、メタンの過剰な分解をより確実に抑制でき、より高収率でハロゲン化カルボニルを製造することができる。当該濃度としては、10vol%以上が好ましく、また、25vol%以下が好ましい。

[0035] ハロゲン化カルボニルは、水と反応して二酸化炭素やハロゲン化水素に分解するおそれがあるため、各原料ガスが水分を含み得る場合には、事前に乾燥することが好ましい。例えば、用時調製したハロゲン単体ガスや空気は、シリカゲル、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、酸化カルシウム等の乾燥剤により乾燥することが好ましい。

[0036] 各原料ガスを連続的に供給する場合には、各原料ガスの使用量の比は、光反応容器に供給する各原料ガスの流量により調整することができる。混合ガスに光照射するための光反応容器における混合ガスの流速は、光反応容器の内部体積も考慮して決定することが好ましい。例えば、光反応容器の内部体積が大きい場合には、混合ガスの滞留時間が長くなる傾向があるので流速を速くし、逆に該内部体積が小さい場合には、混合ガスの流速を遅く調整することが好ましい。具体的には、光反応容器の内部体積 (L) / 混合ガスの流速 (L / 秒) が、光反応容器中の混合ガスの滞留時間 (秒) に相当することから、所望の滞留時間と光反応容器の内部体積から、混合ガスの流速を決定することができる。また、光反応容器内における混合ガスの線速度は、0.001 m / 分以上、100 m / 分以下程度に調整することができる。当該線速度が0.001 m / 分以上であれば、生成したハロゲン化カルボニルの光分解をより確実に抑制することができ、100 m / 分以下であれば、メタン、ハロゲン単体ガスおよび酸素からハロゲン化カルボニルへの変換に対する十分な時間をより確実に得ることができる。当該線速度とは、光反応容器内を通過する混合ガスの速度を、光反応容器内の断面積で除することで計算することができる。光反応容器内の断面積が一定でない場合には、当該断面積は、混合ガスの移動方向における光反応容器の断面積の平均値とみなせばよい。当該平均値は、光反応容器内の体積を、光反応容器内における混合ガスの移動方向の長さで除することで求めることができる。当該線速度としては、0.01 m / 分以上が好ましく、また、50 m / 分以下または20 m / 分以下が好ましく、10 m / 分以下または5 m / 分以下がより好ましく、1 m / 分以下または0.5 m / 分以下がより更に好ましい。

- [0037] 混合ガスに照射する光としては、短波長光を含む高エネルギー光を含む光を用いることができ、例えば、紫外線を含む光を用いることができる。短波長光を含む高エネルギー光により、ハロゲン化カルボニルが効率的に生成する可能性がある。具体的には、180 nm以上、500 nm以下の波長の光を含む光、及びピーク波長が180 nm以上、500 nm以下に含まれる光を用いることができる。ここでのピーク波長とは、強度が最も高い光の波長をいう。なお、照射光の波長は適宜決定すればよいが、波長が400 nm以下の光を用いることができ、波長が300 nm以下の光を用いることができ、ピーク波長がこれら範囲に含まれる光も用いることができる。例えば、波長280 nm以上、315 nm以下のUV-Bおよび／または波長180 nm以上、280 nm以下のUV-Cを含む光を用いることができ、波長180 nm以上、280 nm以下のUV-Cを含む光を用いることができ、ピーク波長がこれら範囲に含まれる光も用いることができる。
- [0038] 本発明では、生成したハロゲン化カルボニルの分解を抑制するために、比較的低エネルギーで安全な光を用いてもよい。比較的低エネルギーの照射光としては、ピーク波長が可視光波長域に含まれる光が挙げられる。
- [0039] 可視光とは、具体的には360 nm以上、830 nm以下のピーク波長を有するものをいう。本発明方法で用いる照射光の分光分布には紫外光などの高エネルギー光が含まれていてもよいが、分光分布のピーク波長がこの範囲にある限り紫外光の影響は小さいと考えられる。ピーク波長とは、光の分光分布においてその強度が最も高い光の波長をいう。当該ピーク波長としては、400 nm以上が好ましく、また、800 nm以下または700 nm以下が好ましく、600 nm以下がより好ましい。なお、紫外光などの高エネルギー光は、パイレックス（登録商標）ガラスなどのホウケイ酸ガラス製の反応容器を用いることにより遮断することが可能である。
- [0040] 本発明で用いるハロゲン単体ガスの中でも、塩素ガスは常温常圧で気体であることから利便性が高い。塩素ガスは、特に280 nm以上、360 nm未満の光を吸収する。よって、照射光としては、280 nm以上、360 nm

m未満の光を含むものも好ましい。なお、上記の通り、ピーク波長が360 nm以上、830 nm以下の範囲にあれば、280 nm以上、360 nm未満の光を含んでいてもより安全であると考えられる。

[0041] 光照射の手段は、前記波長の光を照射できるものである限り特に限定されないが、このような波長範囲の光を波長域に含む光源としては、例えば、太陽光、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ、LEDランプ等が挙げられる。反応効率やコストの点から、低圧水銀ランプおよびLEDランプが好ましく、LEDランプがより好ましい。

[0042] 照射光の強度や照射時間などの条件は、出発原料の種類や使用量によって適宜設定すればよいが、例えば、光源から前記混合ガスまでの最短距離位置における光の強度としては 1 mW/cm^2 以上、 100 mW/cm^2 以下が好ましい。光の照射時間としては、1分間以上、10時間以下が好ましく、5分間以上、5時間以下がより好ましく、10分間以上、1時間以下がより更に好ましい。光照射の態様も特に限定されず、反応開始から終了まで連続して光を照射する態様、光照射と光非照射とを交互に繰り返す態様、反応開始から所定の時間のみ光を照射する態様など、いずれの態様も採用できるが、反応ガスが光反応容器に供給されてから排出されるまで連続して光を照射する態様が好ましい。また、光源と混合ガスとの最短距離としては、1 m以下が好ましく、50 cm以下がより好ましく、10 cm以下または5 cm以下がより更に好ましい。当該最短距離の下限は特に制限されないが、0 cm、即ち、光源を光反応容器中や混合ガス中に設置してもよい。反応容器の側面から光照射する場合には、上記最短距離を1 cm以上または2 cm以上とすることもできる。

[0043] 光反応時の温度も特に限定はされず、適宜調整すればよいが、例えば、 -20°C 以上、 200°C 以下とすることができる。当該温度としては、 -10°C 以上がより好ましく、 0°C 以上または 10°C 以上がより更に好ましく、また、 150°C 以下または 100°C 以下がより好ましく、 60°C 以下または3

5℃以下がより更に好ましい。或いは、温度制御をすることなく常温で反応を行ってもよい。

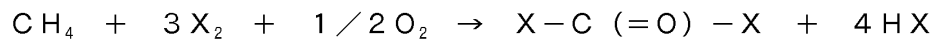
[0044] 混合ガスに光照射することにより、ハロゲン化カルボニル $[X-C(=O)-X]$ (Xは、クロロ、ブromoおよびヨードからなる群から選択される1種以上のハロゲノ基) が生成すると考えられる。また、反応系内に反応基質化合物が存在する場合には、生成したハロゲン化カルボニルのみならず、ハロゲン化カルボニルと同様の働きをするハロゲン化カルボニル様化合物が反応基質化合物と反応することも考えられる。本発明に係るハロゲン化カルボニルには、かかるハロゲン化カルボニル様化合物も含まれるものとする。以下、ハロゲン化カルボニルを使った反応の代表例につき説明する。

[0045] 本発明方法に使用できる反応装置としては、反応容器に光照射手段を備えたものが挙げられる。図1に、本発明の製造方法に使用できる反応装置の一態様を示す。図1に示す反応装置では、ハロゲン単体ガス発生装置3でハロゲン単体ガスを発生させつつ、シリカゲル乾燥管1で乾燥した酸素含有ガスをハロゲン単体ガス発生装置3に供給し、ハロゲン単体ガスと酸素含有ガスとの混合ガスを得る。得られた混合ガスは、塩化カルシウム乾燥管4で乾燥した後、メタンガスと混合して混合ガスを得る。当該混合ガスは、コイルヒーター6により加熱してもよい。当該混合ガスの流量は、マスフローコントローラー2により調整可能である。当該混合ガスを光反応容器7に供給し、光源9から光照射する。光反応容器7中における光反応の温度は、ヒーター8で調節可能である。光反応容器7から排出される反応ガスは、ハロゲン化カルボニルを含んでいる。反応容器10中、反応基質化合物を含む溶液に反応ガスを吹き込むことにより、反応基質化合物とハロゲン化カルボニルとを反応させることができる。反応容器10を経た排気ガスは、余分なハロゲン化カルボニルを捕捉および／または分解するためのトラップへ供給すればよい。かかる反応装置によれば、ハロゲン化カルボニルの製造と消費、及び有用化合物の製造を同一系内で行うことができ、ハロゲン化カルボニルの系外への漏出を抑制することが可能である。

[0046] ・中和工程

本工程では、混合ガスに光を照射することにより副生するハロゲン化水素を、塩基性ナトリウム塩で中和することにより、ハロゲン化ナトリウム水溶液を得る。

[0047] 本発明方法では、おそらく下記反応式によりメタンからハロゲン化水素が生成する。



また、得られたハロゲン化カルボニルを反応に使用すると、ハロゲン化水素が生成し得る。

副生したハロゲン化水素は、精製または粗精製するなどして、ハロゲン化水素またはその水溶液の製品としてもよい。一方、本工程では、本発明方法で副生するハロゲン化水素や、本発明方法により得られるハロゲン化カルボニルの反応により副生するハロゲン化水素を中和してハロゲン化ナトリウム水溶液を調製する。本工程で得られるハロゲン化ナトリウム水溶液は、例えば、後記のハロゲン単体ガスの製造工程で使用するハロゲン化ナトリウム水溶液の全部または一部として用いることにより、本発明方法の効率をより一層高めることが可能になる。

[0048] 塩基性ナトリウム塩は、その水溶液が塩基性を示すナトリウムイオン塩をいうものとする。塩基性ナトリウム塩としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、クエン酸ナトリウムが挙げられ、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸ナトリウムから選択される塩基性ナトリウム塩が好ましい。

[0049] 本工程の実施条件は、適宜選択すればよい。例えば、塩基性ナトリウム塩の水溶液に、本発明方法で副生するハロゲン化水素や、本発明方法により得られるハロゲン化カルボニルの反応により副生するハロゲン化水素を導入することにより中和すればよい。また、塩基性ナトリウム塩とハロゲン化水素との反応によりハロゲン化ナトリウムと水が生成するが、かかるハロゲン化

ナトリウム水溶液は、後記のハロゲン単体ガスの製造工程で利用することができる。

[0050] ・ハロゲン単体ガスの製造工程

本工程では、前記光照射工程の原料ガスの1つであるハロゲン単体ガスを、ハロゲン化ナトリウム水溶液の電気分解により製造する。本工程の実施は任意であり、例えばハロゲン単体ガス製品を購入して使用してもよいが、本工程により、毒性や腐食性を示す等、比較的危険なハロゲン単体ガスを *in situ* で製造することが可能になり、ハロゲン単体ガスの運搬による事故の可能性を低減することができる。また、ハロゲン単体ガスとして塩素ガスを用いる場合には、塩化ナトリウム水溶液として海水を用いることにより、本工程の実施コストを大幅に低減することが可能になる。

[0051] ハロゲン化ナトリウム水溶液の電気分解は、常法により実施すればよい。例えば、電極金属としては、チタンやプラチナ等を使用できる。また、電流としては、直流電流を使用できる。ハロゲン化ナトリウム水溶液の電気分解では、陽極にハロゲン単体が発生し、陰極に水酸化ナトリウムが発生する。なお、ハロゲン単体と水酸化ナトリウムが反応することにより次亜ハロゲン酸ナトリウム (NaOX) が発生することがあるため、電気分解中においてハロゲン化ナトリウム水溶液に超音波を照射したり、両極を隔膜で隔離してもよい。

[0052] ハロゲン化ナトリウム水溶液としては、市販のハロゲン化ナトリウム水溶液を使用したり、市販のハロゲン化ナトリウムを水に溶解して調製してもよいが、前記中和工程で得られた塩基性ナトリウム塩を利用することにより、本発明方法の効率をより一層向上させることが可能になる。

[0053] 以下、本発明方法により製造されたハロゲン化カルボニルと反応基質化合物との反応例につき述べる。

[0054] ・後反応工程 — カーボネート化合物の製造

ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物を反応させることにより、カーボネート化合物を製造することができる。反応の態様は特に制限されず、例

えば、図 1 に示すように、反応容器 10 中、アルコール化合物を含む組成物へ、生成したハロゲン化カルボニルを含むガスを吹き込めばよい。

[0055] アルコール化合物とは、水酸基を有する有機化合物であり、例えば、下記式 (I) で表される一価アルコール化合物、及び下記式 (II) で表される二価アルコール化合物が挙げられる。以下、式 x で表される化合物を「化合物 x」と略記する場合がある。例えば、「式 (I) で表される一価アルコール化合物」を「一価アルコール化合物 (I)」と略記する場合がある。



[式中、 R^1 は一価有機基を示し、 R^2 は二価有機基を示す。]

[0056] 有機基は、本工程における反応に不活性なものであれば特に制限されないが、例えば、置換基を有していてもよい C_{1-10} 脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい C_{6-30} 芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、2 以上、5 以下の、置換基を有していてもよい C_{1-10} 脂肪族炭化水素基および置換基を有していてもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基が結合した有機基、並びに、2 以上、5 以下の、置換基を有していてもよい C_{1-10} 脂肪族炭化水素基および置換基を有していてもよいヘテロアリール基が結合した有機基を挙げることができる。

[0057] C_{1-10} 脂肪族炭化水素基としては、例えば、 C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基、 C_{3-10} 環状脂肪族炭化水素基、及び 2 以上、5 以下の C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基および C_{3-10} 環状脂肪族炭化水素基が結合した有機基を挙げることができる。

[0058] 「 C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基」は、炭素数 1 以上、10 以下の直鎖状または分枝鎖状の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば一価 C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基としては、 C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、及び C_{2-10} アルキニル基を挙げることができる。

[0059] C_{1-10} アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,

1-ジメチルエチル、2, 2-ジメチルエチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、4-メチル-2-ペンチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-デシル等が挙げられる。好ましくは C_{1-6} アルキル基であり、より好ましくは C_{1-4} アルキル基であり、より更に好ましくはメチルである。

[0060] C_{2-10} アルケニル基としては、例えば、エテニル（ビニル）、1-プロペニル、2-プロペニル（アリル）、ブテニル、ヘキセニル、オクテニル、デセニル等が挙げられる。好ましくは C_{2-8} アルケニル基であり、より好ましくは C_{4-6} アルケニル基である。

[0061] C_{2-10} アルキニル基としては、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ヘキシニル、オクチニル、ペンタデシニル等が挙げられる。好ましくは C_{2-8} アルキニル基であり、より好ましくは C_{2-6} アルキニル基である。

[0062] 「 C_{3-10} 環状脂肪族炭化水素基」は、炭素数3以上、10以下の環状の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば一価 C_{3-10} 環状脂肪族炭化水素基としては、 C_{3-10} シクロアルキル基、 C_{4-10} シクロアルケニル基、及び C_{4-10} シクロアルキニル基を挙げることができる。

[0063] 2以上、5以下の C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基および C_{3-10} 環状脂肪族炭化水素基が結合した有機基としては、例えば、 C_{3-10} 一価環状脂肪族炭化水素基- C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基や、 C_{1-10} 一価鎖状脂肪族炭化水素基- C_{3-10} 二価環状脂肪族炭化水素基- C_{1-10} 二価鎖状脂肪族炭化水素基が挙げられる。

[0064] 「 C_{6-12} 芳香族炭化水素基」とは、炭素数が6以上、12以下の芳香族炭化水素基をいう。例えば、一価 C_{6-12} 芳香族炭化水素基は、フェニル、インデニル、ナフチル、ビフェニル等であり、好ましくはフェニルである。

[0065] 「 C_{6-30} 芳香族炭化水素基」とは、炭素数が6以上、30以下の芳香族炭化水素基をいう。例えば、二価 C_{6-30} 芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン、インデニレン、ナフチレン、ビフェニレン等の二価 C_{6-12} 芳香族炭化

水素基に加えて、後記のアルコール化合物（I I - 1）に含まれる芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0066] 「ヘテロアリール基」とは、窒素原子、酸素原子または硫黄原子などのヘテロ原子を少なくとも1個有する5員環芳香族ヘテロシクリル基、6員環芳香族ヘテロシクリル基または縮合環芳香族ヘテロシクリル基をいう。例えば、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チエニル、フリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、チアジアゾール等の一価5員環ヘテロアリール基；ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル等の一価6員環ヘテロアリール基；インドリル、イソインドリル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、クロメニル等の一価縮合環芳香族ヘテロシクリル基を挙げることができる。

[0067] 「2以上、5以下の、 C_{1-10} 脂肪族炭化水素基および C_{6-12} 芳香族炭化水素基が結合した有機基」としては、例えば、 C_{6-12} 芳香族炭化水素基- C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基、 C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基- C_{6-12} 芳香族炭化水素基、 C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基- C_{6-12} 芳香族炭化水素基- C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基、及び C_{6-12} 芳香族炭化水素基- C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基- C_{6-12} 芳香族炭化水素基が挙げられ、「2以上、5以下の、 C_{1-10} 脂肪族炭化水素基およびヘテロアリール基が結合した有機基」としては、例えば、ヘテロアリール基- C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基、 C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基-ヘテロアリール基、 C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基-ヘテロアリール基- C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基、及びヘテロアリール基- C_{1-10} 鎖状脂肪族炭化水素基-ヘテロアリール基が挙げられる。

[0068] C_{1-10} 脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲノ基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選択される1以上の置換基を挙げることができ、ハロゲノ基が好ましい。 C_{6-12} 芳香族炭化水素基およびヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲノ基、ニトロ基およびシアノ基からなる群よ

り選択される1以上の置換基を挙げることができ、ハロゲノ基が好ましい。

「ハロゲノ基」としては、フルオロ、クロロ、ブロモ、及びヨードが挙げられ、フルオロが好ましい。

[0069] また、アルコール化合物は、置換基としてフルオロ基を必須的に有するフッ素化アルコール化合物と、フルオロ基に置換されていない非フッ素化アルコールに分けることもできる。非フッ素化アルコールが置換基として有していてもよいハロゲノ基は、クロロ、ブロモ、及びヨードから選択される1以上のハロゲノ基である。なお、置換基としてフルオロ基を有する基「R^x」は、「R_F^x」と表記してもよい。

[0070] 「C₁₋₆アルキル基」は、炭素数1以上、6以下の直鎖状または分枝鎖状の一価飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等である。好ましくはC₁₋₄アルキル基であり、より好ましくはC₁₋₂アルキル基であり、より更に好ましくはメチルである。

[0071] 「C₁₋₆アルコキシ基」とは、炭素数1以上、6以下の直鎖状または分枝鎖状の飽和脂肪族炭化水素オキシ基をいう。例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、n-ヘキソキシ等であり、好ましくはC₁₋₄アルコキシ基であり、より好ましくはC₁₋₂アルコキシ基であり、より更に好ましくはメトキシである。

[0072] 一価アルコール化合物(1)は、一価フッ素化アルコール化合物であってもよい。一価フッ素化アルコール化合物(1)としては、例えば、ジフルオロエタノール、トリフルオロエタノール等のフッ素化エタノール；モノフルオロプロパノール、ジフルオロプロパノール、トリフルオロプロパノール、テトラフルオロプロパノール、ペンタフルオロプロパノール、ヘキサフルオロプロパノール等のフッ素化プロパノールが挙げられる。

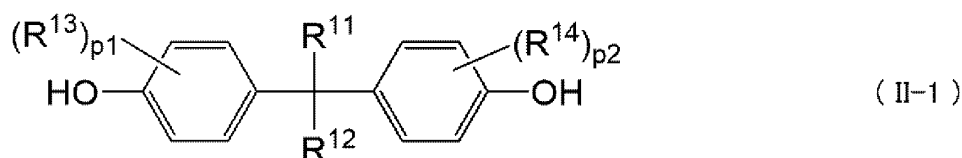
[0073] 二価有機基としては、一価有機基の例示に相当する二価有機基が挙げられる。例えば、一価有機基であるC₁₋₁₀アルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、及びC₂₋

$_{10}$ アルキニル基に相当する二価有機基は、 C_{1-10} アルカンジイル、 C_{2-10} アルケンジイル基、及び C_{2-10} アルキンジイル基である。

[0074] また、二価有機基は、二価（ポリ）アルキレングリコール基 $[-O-R^2-]_n-$ [式中、 R^2 は C_{1-8} アルカンジイル基を表し、 n は1以上、50以下の整数を表す。] であってもよい。

[0075] 更に、二価アルコール化合物 (II-1) としては、例えば、以下の二価アルコール化合物 (II-1) が挙げられる。

[0076] [化4]



[0077] [式中、

R^{11} と R^{12} は、独立して、H、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} フルオロアルキル基、若しくは C_{6-12} 芳香族炭化水素基を示すか、又は一緒になって C_{1-6} アルキルで置換されてもよい C_{3-6} シクロアルキルを形成し、

R^{13} と R^{14} は、独立して、H、 C_{1-6} アルキル基、又は C_{6-12} 芳香族炭化水素基を示し、 p_1 または p_2 が2以上の整数である場合、複数の R^{13} または R^{14} は互いに同一であっても異なってもよく、

p_1 と p_2 は、独立して、0以上、4以下の整数を表す。]

[0078] 二価非フッ素化アルコール化合物 (II-1) として具体的には、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシー-3-イソプロピルフェニル)プロパ

ンを挙げることができ、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。

[0079] 二価アルコール化合物(11)は、二価フッ素化アルコール化合物であってもよい。二価フッ素化アルコール化合物(11)としては、例えば、フッ素化エチレングリコール；モノフルオロプロピレングリコール、ジフルオロプロピレングリコール等のフッ素化プロピレングリコール；モノフルオロブタンジオール、ジフルオロブタンジオール、トリフルオロブタンジオール、テトラフルオロブタンジオール等のフッ素化ブタンジオール；モノフルオロペンタンジオール、ジフルオロペンタンジオール、トリフルオロペンタンジオール、テトラフルオロペンタンジオール、ペンタフルオロペンタンジオール、ヘキサフルオロペンタンジオール等のフッ素化ペンタンジオール；モノフルオロヘキサンジオール、ジフルオロヘキサンジオール、トリフルオロヘキサンジオール、テトラフルオロヘキサンジオール、ペンタフルオロヘキサンジオール、ヘキサフルオロヘキサンジオール、ヘプタフルオロヘキサンジオール、オクタフルオロヘキサンジオール等のフッ素化ヘキサンジオール；モノフルオロヘプタンジオール、ジフルオロヘプタンジオール、トリフルオロヘプタンジオール、テトラフルオロヘプタンジオール、ペンタフルオロヘプタンジオール、ヘキサフルオロヘプタンジオール、ヘプタフルオロヘプタンジオール、オクタフルオロヘプタンジオール、ノナフルオロヘプタンジオール、デカフルオロヘプタンジオール等のフッ素化ヘプタンジオール；モノフルオロオクタンジオール、ジフルオロオクタンジオール、トリフルオロオクタンジオール、テトラフルオロオクタンジオール、ペンタフルオロオクタンジオール、ヘキサフルオロオクタンジオール、ヘプタフルオロオクタンジオール、オクタフルオロオクタンジオール、ノナフルオロオクタンジオール、デカフルオロオクタンジオール、ウンデカフルオロオクタンジオール、ドデカフルオロオクタンジオール等のフッ素化オクタンジオール；モノフルオロノナンジオール、ジフルオロノナンジオール、トリフルオロノナンジオール、テトラフルオロノナンジオール、ペンタフルオロノナンジオール、

ル、ヘキサフルオロノナンジオール、ヘプタフルオロノナンジオール、オクタフルオロノナンジオール、ノナフルオロノナンジオール、デカフルオロノナンジオール、ウンデカフルオロノナンジオール、ドデカフルオロノナンジオール、トリデカフルオロノナンジオール、テトラデカフルオロノナンジオール等のフッ素化ノナンジオール；モノフルオロデカンジオール、ジフルオロデカンジオール、トリフルオロデカンジオール、テトラフルオロデカンジオール、ペンタフルオロデカンジオール、ヘキサフルオロデカンジオール、ヘプタフルオロデカンジオール、オクタフルオロデカンジオール、ノナフルオロデカンジオール、デカフルオロデカンジオール、ウンデカフルオロデカンジオール、ドデカフルオロデカンジオール、トリデカフルオロデカンジオール、テトラデカフルオロデカンジオール、ペンタデカフルオロデカンジオール、ヘキサデカフルオロデカンジオール等のフッ素化デカンジオール；フッ素化ジエチレングリコール、フッ素化トリエチレングリコール、フッ素化テトラエチレングリコール、フッ素化ペンタエチレングリコール、フッ素化ヘキサエチレングリコール等のフッ素化ポリエチレングリコールが挙げられる。

[0080] アルコール化合物の使用量は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、例えば、生成するハロゲン化カルボニルに対してモル比が1以上の二価アルコール化合物を用い、当該モル比が2以上の一価アルコール化合物を用いることができる。過剰のアルコール化合物を用いることにより、より効率的にカーボネート化合物を得ることができる。但し、使用したメタンに対するハロゲン化カルボニルの収率が一定でないことから、メタンに対する二価アルコール化合物のモル比を1以上、メタンに対する一価アルコール化合物のモル比を2以上とすることが好ましい。二価アルコールの前記モル比としては、1.5以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下が好ましい。一価アルコールの前記モル比としては、2.5以上が好ましく、4以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、10以下が好ましい。

[0081] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物との反応を促進するために、塩基を用いてもよい。塩基は、無機塩基と有機塩基に分類される。無機塩基としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等、アルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等、第2族金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等、アルカリ金属の炭酸水素塩；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等、第2族金属の水酸化物；フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等、アルカリ金属のフッ化物塩が挙げられ、吸湿性や潮解性が比較的低い、アルカリ金属または第2族金属の炭酸塩または炭酸水素塩が好ましく、アルカリ金属の炭酸塩がより好ましい。有機塩基としては、テトラハロエチレンの光反応による生成物との低反応性の観点から、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等のトリ（C₁₋₄アルキル）アミン；ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド等、アルカリ金属の *tert*-ブトキシド；ジアザビシクロウンデセン、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムテトラメチルピペリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン（DABCO）、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン（TBD）、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン（MTBD）、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン（DBU）、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン（DBN）、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン（TMG）、及びN-メチルモルホリン等、非求核性の有機塩基を用いることができ、ピリジンやルチジン等の低求核性の有機塩基を用いることもできる。

[0082] 光反応やハロゲン化カルボニルとアルコール化合物との反応の際には、塩化水素などのハロゲン化水素が副生する。塩基は、かかるハロゲン化水素の捕捉に有効であるが、口径の小さい配管などを用いる場合、ハロゲン化水

素と塩基との塩が析出し、目詰まりを引き起こすことがある。このような場合、ハロゲン化水素と塩基との塩がイオン液体となる塩基を用いることが好ましい。かかる塩基としては、例えば、1-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体などの有機塩基などが挙げられる。また、ピリジン等、その塩酸塩の融点が比較的低い塩基も用いることができる。

[0083] 塩基の使用量は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、例えば、メタン1molに対して、1mol以上、10mol以下とすることができる。

[0084] 塩基は、例えば、アルコール化合物に添加しておいてもよいし、アルコール化合物と共に連続注入してもよい。

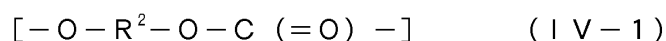
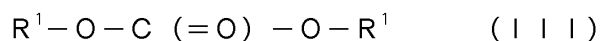
[0085] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物とを反応させる場合には、溶媒を用いてもよい。溶媒は、例えば、アルコール化合物を含む組成物へ添加すればよい。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンゾニトリルなどの芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素溶媒を挙げることができる。

[0086] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物とを反応させるための温度は特に限定されず、適宜調整すればよいが、例えば、0℃以上、250℃以下とすることができる。当該温度としては、10℃以上がより好ましく、20℃以上がより更に好ましく、また、200℃以下または150℃以下がより好ましく、100℃以下または80℃以下がより更に好ましい。但し、塩基を用いない場合や、塩基を用い且つ反応をより促進したい場合には、当該温度を50℃以上や100℃以上など、比較的高く調整してもよい。

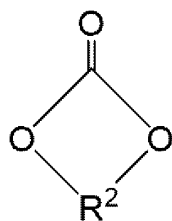
[0087] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物とを反応させるための時間は特に限定はされず、適宜調整すればよいが、例えば、0.5時間以上、50時

間以下が好ましい。当該反応時間としては、１時間以上がより好ましく、５時間以上がより更に好ましく、また、３０時間以下がより好ましく、２０時間以下がより更に好ましい。また、ハロゲン化カルボニルの生成が完了した後も、例えばアルコール化合物の消費が確認されるまで反応液の攪拌を継続してもよい。

[0088] ハロゲン化カルボニルとアルコール化合物との反応により、一価アルコール化合物（Ⅰ）を用いる場合には、下記式（ⅠⅠⅠ）で表される鎖状カーボネート化合物が生成し、二価アルコール化合物（ⅠⅠ）を用いる場合には、下記式（ⅠⅤ－１）で表される単位を含むポリカーボネート化合物、又は下記式（ⅠⅤ－２）で表される環状カーボネート化合物が主に生成する。二価アルコール化合物（ⅠⅠ）を用いる場合、ポリカーボネート化合物（ⅠⅤ－１）が生成するか或いは環状カーボネート化合物（ⅠⅤ－２）が生成するか、またそれらの生成割合は、主に二価アルコール化合物（ⅠⅠ）における２つの水酸基間の距離や化学構造のフレキシビリティに依存する。具体的には、予備実験などにより確認すればよい。



[0089] [化5]



(Ⅳ-2)

[0090] 本発明によれば、重合反応が非常に効率的に進行し、分子量の大きいポリカーボネート化合物が得られる可能性がある。例えば、本発明方法により得られるポリカーボネート化合物のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析したポリスチレン換算の重量平均分子量としては１０，０００以上、１，０００，０００以下が好ましく、数平均分子量としては５，０００以上、５００，０００以下が好ましい。

[0091] ・後反応工程 － ハロゲン化ギ酸エステルの製造

上記のカーボネート化合物の製造方法において、塩基を使用せず、且つアルコール化合物の使用量を比較的低く調整、例えば、メタンに対するアルコール化合物のモル比を1未満とすることで、主にハロゲン化ギ酸エステルが得られる。当該モル比としては、0.9以下が好ましく、0.8以下がより好ましい。条件によっては、カーボネート化合物とハロゲン化ギ酸エステルの両方が得られる。アルコール化合物としては、前記一価アルコール化合物(Ⅰ)を用いることができる。また、一価フッ素化アルコール化合物(Ⅰ)からはハロゲン化ギ酸フッ素化エステルが得られ、一価非フッ素化アルコール化合物(Ⅰ)からはハロゲン化ギ酸非フッ素化エステルが得られる。

[0092] ・後反応工程 － イソシアネート化合物の製造

ハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物を反応させることにより、イソシアネート化合物を製造することができる。イソシアネート化合物は、カルバメート化合物やウレタン化合物などの原料として有用である。反応の態様としては、上記のカーボネート化合物の製造方法において、下記の点以外、アルコール化合物の代わりに第一級アミン化合物を用いればよい。

[0093] 第一級アミン化合物は、1以上の一級アミノ基($-NH_2$ 基)を有する化合物であれば特に制限されず、例えば、第一級アミン化合物(V)： $R^3-(NH_2)_m$ を用いることができる。式中、 R^3 は、m価の有機基を示し、mは1以上、6以下の整数を示し、5以下、4以下または3以下が好ましく、1または2がより好ましく、2がより更に好ましい。

[0094] 有機基 R^3 のうち、一価有機基としては上記カーボネート化合物の製造方法における一価有機基 R^1 と同様の基を挙げることができ、二価有機基としては二価有機基 R^2 と同様の基を挙げることができる。また、三価以上の有機基としては、一価有機基 R^1 の例示に相当する三価以上の有機基が挙げられる。例えば、一価有機基である C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、及び C_{2-10} アル

キニル基に相当する三価有機基は、 C_{1-10} アルカントリイル、 C_{2-10} アルケントリイル基、及び C_{2-10} アルキントリイル基である。

[0095] ハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物（V）との反応により、イソシアネート化合物（VI）： $R^3-(N=C=O)_n$ が得られる。但し、生成した $R^3-(N=C=O)_n$ と第一級アミン化合物（V）とが反応してウレア化合物 $R^3-[NH-C(=O)-NH-R^3]_n$ が生成する可能性がある。かかる反応を抑制するためには、第一級アミン化合物（V）の使用量を比較的低く調整、例えば、メタンに対する第一級アミン化合物（V）のモル比を1以下に調整したり、第一級アミン化合物（V）として塩を用いたり、塩基を用いないことが好ましい。また、生成したハロゲン化カルボニルを溶媒に溶解してハロゲン化カルボニル溶液を調製し、当該溶液へ第一級アミン化合物（V）またはその溶液を、第一級アミン化合物（V）に対するハロゲン化カルボニルのモル比を1超に維持しつつ添加することにより、イソシアネート化合物を効率的に製造することができる。

[0096] 目的化合物がイソシアネート化合物である場合には、生成するハロゲン化カルボニルに対する第一級アミン化合物（V）のモル比を1以下にすることが好ましいが、ハロゲン化カルボニルの正確な生成量を予測することは難しいことがあるため、使用するメタンに対する第一級アミン化合物（V）のモル比を1未満にすることが好ましい。当該モル比としては、0.5以下が好ましく、0.2以下がより好ましく、また、0.001以上が好ましく、0.05以上がより好ましい。

[0097] 目的化合物がイソシアネート化合物である場合には、イソシアネート化合物はアミン塩とは反応しがたいため、第一級アミン化合物（V）として塩を用いることが好ましい。かかる塩としては、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、リン酸塩などの無機酸塩；シュウ酸塩、マロン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、安息香酸塩、トリフルオロ酢酸塩、酢酸塩、

メタンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩などの有機酸塩が挙げられる。

- [0098] ハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物との反応のための温度は、例えばハロゲン化カルボニルの液体状態を維持するために、アルコール化合物との反応温度よりも低く設定することが好ましい。例えば、当該反応温度を15℃以下とすることができ、10℃以下が好ましく、5℃以下がより好ましく、2℃以下がより更に好ましい。当該温度の下限は特に制限されないが、例えば、当該温度としては−80℃以上が好ましく、−20℃以上または−15℃以上がより好ましい。
- [0099] 目的化合物がイソシアネート化合物であり、且つ塩基を用いる場合には、塩基としては、複素環式芳香族アミンおよび非求核性強塩基から選択される1種以上の塩基が好ましい。複素環式芳香族アミンは、少なくとも一つの複素環を含み且つ−NH₂以外のアミン官能基を少なくとも一つ有している化合物をいう。複素環式芳香族アミンとしては、例えば、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2,3-ルチジン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン、3,5-ルチジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、4-クロロピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの、ピリジンおよびその誘導体などを挙げることができる。
- [0100] 「非求核性強塩基」とは、立体的な障害により窒素原子上の孤立電子対の求核性が弱い塩基性の強い塩基をいう。例えば、トリエチルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(MTBD)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウ

ンデカー７－エン（DBU）、１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノナ－５－エン（DBN）、及び１，１，３，３－テトラメチルグアニジン（TMG）を挙げることができる。また、塩基性度が比較的高い塩基を用いてもよい。例えば、アセトニトリル中における塩基性度（ pK_{BH^+} ）が２０以上の塩基として、TBD（ pK_{BH^+} ：２５．９８）、MTBD（ pK_{BH^+} ：２５．４４）、DBU（ pK_{BH^+} ：２４．３３）、DBN（ pK_{BH^+} ：２３．８９）、及びTMG（ pK_{BH^+} ：２３．３０）を用いることができる。

[0101] その他、塩基としては、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、N－エチル－N－メチルブチルアミン、１－メチルピロリジン等の汎用有機アミンも用い得る。

[0102] ・後反応工程 － カルバモイルハライド化合物の製造

ハロゲン化カルボニルと第二級アミン化合物を反応させることにより、カルバモイルハライド化合物を製造することができる。カルバモイルハライド化合物は、カルバメートエステル、例えば殺虫特性を有するカルバメート化合物など、医薬や農薬などの生理活性物質などの合成中間体として有用である。また、カルバモイルハライド基〔－N（C＝O）－C I〕を２以上有するカルバモイルハライド化合物は、ポリウレアやポリウレタンの原料となる。反応の態様としては、上記のイソシアネート化合物の製造方法において、第一級アミン化合物の代わりに第二級アミン化合物を用いればよい。

[0103] 第二級アミン化合物は、１以上の二級アミノ基（－NH R基）を有する化合物であれば特に制限されず、例えば、第二級アミン化合物（X I）： $R^{21}-（NH-R^{22})_m$ を用いることができる。式中、 R^{21} はm価の有機基を示し、mは１以上、６以下の整数を示し、５以下、４以下または３以下が好ましく、１または２がより好ましく、２がより更に好ましい。 R^{22} は一価有機基を示し、上記カーボネート化合物の製造方法における一価有機基 R^1 と同様の基を挙げることができ、 C_{1-10} アルキル基が好ましい。

- [0104] ハロゲン化カルボニルと第二級アミン化合物 (X I) との反応により、カルバモイルハライド化合物 (X I I) : $R^{21} - [N(R^{22}) - C(=O) - X]$ (式中、Xは、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群から選択される1種以上のハロゲノ基を示す。) が得られる。但し、生成した $R^{21} - [N(R^{22}) - C(=O) - X]$ と第二級アミン化合物 (X I) とが反応してウレア化合物が生成する可能性がある。かかる反応を抑制するためには、第二級アミン化合物 (X I) の使用量を比較的低く調整、例えば、メタンに対する第二級アミン化合物 (X I) のモル比を1以下に調整したり、塩基を用いないことが好ましい。また、生成したハロゲン化カルボニルを溶媒に溶解してハロゲン化カルボニル溶液を調製し、当該溶液へ第二級アミン化合物 (X I) またはその溶液を、第二級アミン化合物 (X I) に対するハロゲン化カルボニルのモル比を1超に維持しつつ添加することにより、カルバモイルハライド化合物を効率的に製造することができる。
- [0105] 目的化合物がカルバモイルハライド化合物である場合には、第二級アミン化合物 (X I) の使用量を比較的低く調整、例えば、生成するハロゲン化カルボニルに対する第二級アミン化合物 (X I) のモル比を1以下にすることが好ましいが、ハロゲン化カルボニルの正確な生成量を予測することは難しいことがあるため、使用するメタンに対する第二級アミン化合物 (X I) のモル比を1未満にすることが好ましい。当該モル比としては、0.5以下が好ましく、0.2以下がより好ましく、また、0.001以上が好ましく、0.05以上がより好ましい。一方、目的化合物がウレア化合物である場合には、当該比としては2以上が好ましく、4以上が好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましい。
- [0106] ハロゲン化カルボニルと第二級アミン化合物 (X I) との反応のための温度は、例えばハロゲン化カルボニルの液体状態を維持するために、アルコール化合物との反応温度よりも低く設定することが好ましい。例えば、当該反応温度を15℃以下とすることができ、10℃以下が好ましく、5℃以下がより好ましく、2℃以下がより更に好ましい。当該温度の下限は特に制限さ

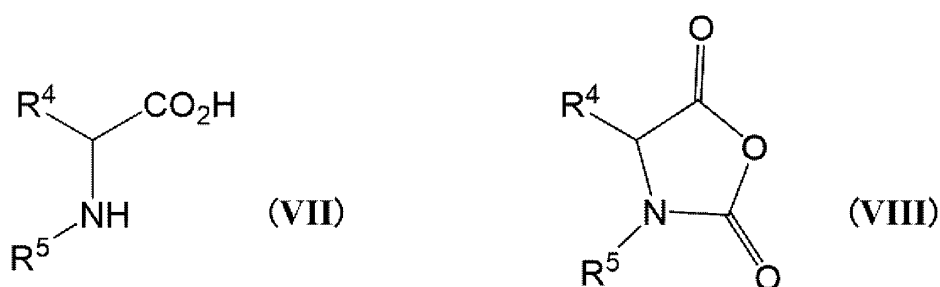
れないが、例えば、当該温度としては -80°C 以上が好ましく、 -20°C 以上または -15°C 以上がより好ましい。

[0107] 目的化合物がカルバモイルハライド化合物であり、且つ塩基を用いる場合には、塩基としては、前記イソシアネート化合物の製造条件で例示した複素環式芳香族アミンおよび非求核性強塩基から選択される1種以上の塩基を用いることが好ましい。なお、目的化合物がウレア化合物である場合には、メタンや生成したハロゲン化カルボニルに対する第二級アミン化合物のモル比を1超とすることが好ましい。当該モル比としては、1.5以上が好ましく、2以上がより好ましい。

[0108] ・後反応工程 — NCAの製造

カーボネート化合物の上記製造方法において、アルコール化合物の代わりにアミノ酸化合物(VII)を用いることにより、アミノ酸-N-カルボン酸無水物(VIII)(NCA)を製造することも可能である。

[0109] [化6]



[0110] [式中、

R^4 は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖基を示し、

R^5 は、H、又は $P^1-[-NH-CH(R^6)-C(=O)-]_l-$ (式中、 R^6 は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖を示し、 P^1 はアミノ基の保護基を示し、 l は1以上の整数を示し、 l が2以上の整数の場合、複数の R^6 は互いに同一であっても異なってもよい)を示す。]

[0111] ・後反応工程 — ビルスマイヤー試薬の製造

ハロゲン化カルボニルとアミド化合物（ⅠX）を反応させることにより、ビルスマイヤー試薬（X）を製造することができる。ビルスマイヤー試薬の製造は、アルコール化合物の代わりにアミド化合物（ⅠX）を用い、且つ塩基を用いない以外、上記のカーボネート化合物の製造方法と同様に実施すればよい。

[0112] [化7]



[0113] [式中、

R^7 は、水素原子、 C_{1-6} アルキル基、又は置換基を有していてもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基を示し、

R^8 と R^9 は、独立して、 C_{1-6} アルキル基、又は置換基を有していてもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基を示し、また、 R^8 と R^9 は一緒になって4員以上7員以下の環構造を形成してもよく、

Xは、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択されるハロゲノ基を示し、

Y^- はカウンターアニオンを示す。]

[0114] C_{6-12} 芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基は、本発明に係る反応を阻害しないものであれば特に制限されないが、例えば、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲノ基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選択される1以上の置換基を挙げることができる。置換基の数は置換可能である限り特に制限されないが、例えば1以上5以下とすることができ、3以下が好ましく、2以下がより好ましく、1がより更に好ましい。置換基数が2以上である場合、置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

- [0115] R^8 と R^9 が窒素原子と共に一緒になって形成される4員以上7員以下の環構造としては、例えば、ピロリジル基、ピペリジル基、モルホリノ基を挙げることができる。
- [0116] 具体的なアミド化合物(IX)としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)、N-メチル-N-フェニルホルムアミド、N-メチルピロリドン(NMP)、1,3-ジメチルイミダゾリジノン(DMI)、テトラメチル尿素、テトラエチル尿素、テトラブチル尿素などを挙げることができ、汎用性やコストなどの観点からDMFが好ましい。
- [0117] 式(X)における Y^- としては、ハロゲン単体ガス由来の塩化物イオン、臭化物イオン、及びヨウ化物イオンが挙げられるが、特に制限されない。
- [0118] アミド化合物の使用量は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、例えば、メタン1molに対して、0.1mol以上、100mol以下とすることができる。
- [0119] ハロゲン化カルボニルとアミド化合物とを反応させる場合には、溶媒を用いてもよい。溶媒は、例えば、アミド化合物を含む組成物へ添加すればよい。溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；酢酸エチルなどのエステル系溶媒；n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンゾニトリルなどの芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒を挙げることができる。
- [0120] ハロゲン化カルボニルとアミド化合物とを反応させるための温度は特に限定はされず、適宜調整すればよいが、例えば、0℃以上、120℃以下とすることができる。当該温度としては、10℃以上がより好ましく、20℃以上がより更に好ましく、また、100℃以下がより好ましく、80℃以下または50℃以下がより更に好ましい。

- [0121] ハロゲン化カルボニルとアミド化合物とを反応させるための時間は特に限定はされず、適宜調整すればよいが、例えば、0.5時間以上、50時間以下が好ましい。当該反応時間としては、1時間以上がより好ましく、5時間以上がより更に好ましく、また、30時間以下がより好ましく、20時間以下がより更に好ましい。また、ハロゲン化カルボニルの生成が完了した後も、例えばアミド化合物の消費が確認されるまで反応液の攪拌を継続してもよい。
- [0122] ビルスマイヤー試薬を用いるビルスマイヤー・ハック反応 (V i l s m e i e r - H a a c k r e a c t i o n) により、活性基を有する芳香族化合物をアルデヒド化またはケトン化できる。また、ビルスマイヤー試薬は、カルボン酸化合物のカルボキシ基をハロホルミル基に変換することが知られている。更に、ビルスマイヤー試薬に水酸基含有化合物を反応させることにより、ギ酸エステルが得られる。また、本発明者は、カルバモイル基 ($-C(=O)-NH_2$) を有するカルバモイル化合物にDMFを併存させておくと、おそらくビルスマイヤー試薬が脱水剤として働くことにより、シアノ基を有するニトリル化合物が得られることを見出している。カルバモイル化合物としては、 $R^1-C(=O)-NH_2$ が挙げられ、ニトリル化合物としては R^1-CN が挙げられる。
- [0123] 活性基を有する芳香族化合物（以下、「活性芳香族化合物」という）は、置換基などにより活性化された芳香族化合物である。例えば、アルキル基で置換されたアルキルアミノ基を含むアミノ基や水酸基などは、芳香族化合物を強く活性化する。また、アルキルカルボニルアミノ基 ($-NH(C=O)R$)、アルキルカルボニルオキシ基 ($-O(C=O)R$)、エーテル基 ($-OR$)、アルキル基 ($-R$) (R はアルキル基を示し、 C_{1-6} アルキル基が好ましい)、及び芳香族基も、芳香族化合物を活性化する。以下、これら置換基を活性化基という。また、アントラセンなどのように、芳香族環が縮合して共役系が拡張しているような化合物も活性化されており、ビルスマイヤー試薬によるアルデヒド化やケトン化を受ける。活性化されている部位の π 電子

が求電子的にピルスマイヤー試薬と反応し、アルデヒド化やケトン化されることが考えられる。

[0124] 活性芳香族化合物は、活性化されておりピルスマイヤー試薬によりアルデヒド化またはケトン化される化合物であれば特に制限されないが、例えば、上記活性化基により置換されたベンゼンやナフタレンなどのC₆₋₁₂芳香族炭化水素；フェナンスレンやアントラセンなど、上記活性化基により置換されていてもよい縮合芳香族炭化水素；ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール等、上記活性化基により置換されていてもよい5員環ヘテロアリアル基；ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン等、上記活性化基により置換されていてもよい6員環ヘテロアリアル；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、クロメン等、上記活性化基により置換されていてもよい縮合ヘテロアリアルを挙げることができる。

[0125] 上記反応の基質化合物である活性基含有芳香族化合物、カルボン酸化合物、及び水酸基含有化合物は、アミド化合物を含む組成物にハロゲン化カルボニル含有ガスを吹き込んだ後の反応液へ添加してもよいし、アミド化合物を含む組成物へハロゲン化カルボニル含有ガスを吹き込む前または吹き込んでいる途中に反応液へ添加してもよい。

[0126] 活性基含有芳香族化合物、カルボン酸化合物、及び水酸基含有化合物の使用量は適宜調整すればよいが、例えば、アミド化合物に対して0.1倍モル以上1.0倍モル以下とすることができる。

[0127] また、ピルスマイヤー試薬は、カルボン酸化合物からカルボン酸ハロゲン化物を得るにも有用である。カルボン酸化合物をハロゲン化したピルスマイヤー試薬は、アミド化合物に戻る。得られたカルボン酸ハロゲン化物にアルコール化合物を反応させればエステル化合物が得られ、カルボン酸を反応させればカルボン酸無水物が得られる。なお、アミド化合物の代わりにカルボン酸化合物と塩基を用いれば、塩基によりアニオン化されたカルボン酸化合

物がハロゲン化カルボニルによりカルボン酸ハロゲン化物に直接変換され
と考えられる。かかるカルボン酸ハロゲン化物も、エステル化合物やカルボ
ン酸無水物の製造に用いることができる。

[0128] ・後反応工程 ― ウレア化合物の製造

ハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物または第二級アミン化合物
を反応させることにより、ウレア化合物を製造することができる。具体的
には、上記のイソシアネート化合物の製造方法またはカルバモイルハライド化
合物の製造方法において、第一級アミン化合物または第二級アミン化合物の
使用量を比較的多く調整、例えば、メタンに対する第一級アミン化合物また
は第二級アミン化合物のモル比を 1 以上とすることで、主にウレア化合物が
得られる。おそらくハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物または第二
級アミン化合物が反応することによりイソシアネート化合物またはカルバ
モイルハライド化合物が生成し、更に当該イソシアネート化合物またはカルバ
モイルハライド化合物と第一級アミン化合物または第二級アミン化合物が反
応することによりウレア化合物が生成すると考えられる。当該モル比として
は、1.5 以上が好ましく、2 以上または 4 以上がより好ましく、また、2
0 以下が好ましく、1.5 以下がより好ましい。

[0129] 第一級アミン化合物としては、前記イソシアネート化合物の製造方法で例
示した第一級アミン化合物 (V) : $R^3 - (NH_2)_n$ を用いることができる。第
二級アミン化合物としては、前記カルバモイルハライド化合物の製造方法で
例示した第二級アミン化合物 (XI) : $R^{21} - (NH - R^{22})_n$ を用いることが
できる。

[0130] 本反応工程で第一級アミン化合物または第二級アミン化合物を用いる場合
には、副生するハロゲン化水素と塩が形成されて反応が阻害される可能性が
あるため、塩基を用いることが好ましい。塩基としては、複素環式芳香族ア
ミンおよび非求核性強塩基から選択される 1 種以上の塩基が好ましい。塩基
の使用量は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、例えば、

メタン 1 mol に対して、1 mol 以上、10 mol 以下とすることができる。

[0131] ハロゲン化カルボニルと第一級アミン化合物 (V) または第二級アミン化合物 (XI) との反応により、イソシアネート化合物またはカルバモイルハライド化合物が得られる。更に、生成したイソシアネート化合物またはカルバモイルハライド化合物と第一級アミン化合物 (V) または第二級アミン化合物 (XI) とが反応してウレア化合物が生成すると考えられる。

[0132] ・後処理工程

多くのハロゲン化カルボニルは有害なものであるため、生成したハロゲン化カルボニルを系外へ漏出させないことが好ましい。例えば、生成したハロゲン化カルボニルを反応させる反応容器から排出される気相をアルコールトラップへ導入し、アルコールトラップから排出される気相を更にアルカリトラップへ導入することが好ましい。アルコールトラップは、使用するアルコールが凝固しない範囲で、例えば -80°C 以上、 50°C 以下程度に冷却してもよい。また、アルカリトラップには、例えば水酸化ナトリウム水溶液や飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を用いることができる。

[0133] ハロゲン化カルボニルから得られる化合物が、イソシアネート化合物など比較的不安定である場合には、ハロゲン化カルボニルを反応させた反応液へ更なる反応基質化合物を添加してもよい。或いは、ハロゲン化カルボニルから得られる化合物が、カーボネート化合物など比較的安定である場合には、目的化合物を反応液から精製してもよい。例えば、反応液にクロロホルム等の水不溶性有機溶媒と水を加えて分液し、有機相を無水硫酸ナトリウムや無水硫酸マグネシウム等で乾燥した後に減圧濃縮し、更にクロマトグラフィー等で精製すればよい。

[0134] 本願は、2023年10月12日出願された日本国特許出願第2023-176533号に基づく優先権の利益を主張するものである。2023年10月12日出願された日本国特許出願第2023-176533号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0135] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0136] 実施例 1： 高純度メタンガスからの塩化カルボニルの合成

[化8]

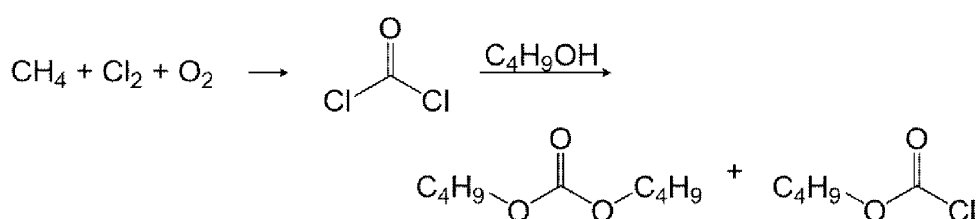


図 1 に模式的に示す反応システムを構築し、試薬および機器は以下のものを使用した。

メタン： 住友精化社製（純度＞99.0%）

次亜塩素酸カルシウム： ナカライテスク社製（有効塩素＞60%）

塩酸： ナカライテスク社製（濃度：35%）

1-ブタノール： 富士フィルム和光純薬社製（純度＞99.0%）

塩化カルシウム： 富士フィルム和光純薬社製（純度＞95.0%）

エアーポンプ： 「ニッソー エアポンプ サイレントβ-60」マルカン社製

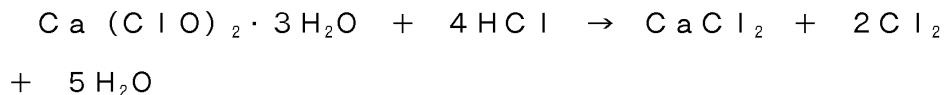
マスフローコントローラー： 「MODEL 8500MC」KOFLO C社製

超音波洗浄機： 「1510J-MT」BRANSONIC社製

ホットプレート： 「C-MAG HP7」IKA社製

水浴に浸漬させた三つ口フラスコに次亜塩素酸カルシウム（11.4g, 80mmol）を加え、超音波洗浄機を使って70W, 42kHzの超音波を照射しつつ、シリンジポンプで11.3mol/L塩酸を228.1μL

／minの注入速度で、常温で添加することにより、下記式の通り塩素ガスを継続的に発生させた。



エアポンプを使って、シリカゲルを充填したガス乾燥チューブ（内径16mm×長さ265mm）に空気を送り込んで乾燥した。乾燥された空気の流量を、マスフローコントローラーを使って表1に示す通り調整し、上記三つ口フラスコに送り込んだ。得られた塩素と空気の混合ガスを、塩化カルシウムを充填したガス乾燥チューブ（内径16mm×長さ265mm）に通して乾燥させ、マスフローコントローラーで流量を制御したメタンガス（ボンベから供給）とT字ミキサで合流させて塩素・空気・メタンの混合ガスを調製し、PTFEコイルヒーター内に送り込み、フロー光反応リアクタに送り込んだ。フロー光反応リアクタは、角型ホウケイ酸ガラス容器（外寸：220mm×185mm×30mm，板厚：3.3mm，内容積：891cm³）、又は円筒型ホウケイ酸ガラス容器（外寸：φ55mm×150mm，板厚：2.0mm，内容積：300cm³）、365nm LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：365nm，45W，LED（14cm×18cm），照度：36.5mW/cm²）、又は405nm LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：405nm，30W，LED（14cm×18cm），照度：57.2～54.5mW/cm²）、及びホットプレートから構成される。空気とメタンガスの流速、及び塩素の発生速度を調整して、フロー光反応リアクタにおける反応ガスの滞留時間をコントロールした。

当該システムで発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた1-ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。第一反応容器由来のガスは、同様に1-ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を¹H NMRで分析し、クロロギ酸ブチルおよびジブチルカーボネートの生成量を求め、塩

化カルボニルの生成量を算出した。実験条件を表 1 に、実験結果を表 2 に示す。

また、光反応容器を経た反応ガスを 0℃の C D C l₃ に吹き込み、¹³C NMR で分析した。結果を図 2 に示す。

[0137] [表1]

実験番号	流速		光反応 容器 容積	CH ₄ 全量	Cl ₂ 全量	滞留 時間	光源	コイルター 温度	光反応 容器 温度
	CH ₄	空気 (O ₂ : mmol/min)							
1	14.9mL/min (0.62mmol/min)	30.0mL/min (0.25mmol/min)	891 mL	56 mmol	56 mmol	14.8 min	365nm 45W	150℃	100℃
2			300 mL			5.9 min		r.t.	r.t.
3							405nm 30W		0℃
4									891 mL
5	9.0mL/min (0.40mmol/min)	45.0mL/min (0.38mmol/min)	891 mL	36 mmol		9.2 min	365nm 45W	r.t.	r.t.
6						8.4 min			
7									

[0138] [表2]

実験番号	A: クロロギ酸 エステル	B: カーボネート	塩化カルボニル量 (A + B)	塩化カルボニル 変換率
1	24mmol	trace	24mmol	42%
2	26mmol	trace	26mmol	47%
3	24mmol	trace	24mmol	42%
4	21mmol	trace	21mmol	38%
5	22mmol	trace	22mmol	39%
6	17mmol	trace	17mmol	46%
7	19mmol	trace	19mmol	53%

[0139] 図 2 に示される通り、メタンと塩素と酸素を反応させて得られたガス中には、塩化カルボニルが確認された。他のピークは、溶媒である C D C l₃ 等のピークである。

[0140] 実験番号 1 ～ 3 の結果の通り、実験番号 2 に比べて光反応容器の温度を室温から 100℃に上げて（実験番号 1）、また光反応容器を 0℃に冷却しても（実験番号 3）、クロロギ酸エステルとカーボネートの生成量はそれほど変わらないことから、塩化カルボニルの生成量もそれほど変わらないと考えられた。

また、光反応容器として比較的小さいものを用いた場合（実験番号4）には、反応ガスの滞留時間が短くなったことが原因か、クロロギ酸エステルの収率は多少低下したが、大きな低下は認められなかったことから、塩化カルボニルの生成量もそれほど低下していないと考えられた。

更に、照射光を比較的波長が長く低エネルギーの光に変更しても（実験番号5）、クロロギ酸エステルの収率は多少低下したが、大きな低下は認められなかったことから、塩化カルボニルの生成量もそれほど低下していないと考えられた。

また、高純度メタンガスに対する空気の導入量を増やして反応ガス中におけるメタン濃度を低減した場合（実験番号6，7）には、メタンから塩化カルボニルへの変換率が高まる傾向が認められた。

[0141] 実施例2： 都市ガスからの塩化カルボニルの合成

図1に模式的に示す反応システムを用いた。

氷浴に浸漬させた三つ口フラスコに次亜塩素酸カルシウム（18.5g，130mmol）を加えた。超音波洗浄機を使って70W，42kHzの超音波を照射しつつ、シリンジポンプで2.1mmol/L塩酸を370μL/minの注入速度で、常温で添加することにより、塩素ガスを継続的に発生させた。

エアポンプで送り出した空気を、シリカゲルで満たしたガス乾燥チューブ（内径16mm×長さ265mm）を通して乾燥させて、マスフローコントローラーを用い、55mL/minの流量（O₂流量：0.46mmol/min）で上記三つ口フラスコに送り込んだ。得られた塩素と空気の混合ガスと、マスフローコントローラーで流量を13.2mL/min（メタン流量：0.55mmol/min）に制御した都市ガスを合流させて、PTFEコイルヒーター内に送り込み、塩素・空気・都市ガスの混合ガスを調製し、フロー光反応リアクタに送り込んだ。都市ガスは大阪ガス社から提供されたものであり、メタン：約88.9vol%，エタン：約6.8vol%，プロパン：約3.1vol%，ブタン：約1.2vol%の組成を

有する。フロー光反応リアクタは、角型ホウケイ酸ガラス容器（外寸：220mm×185mm×30mm，板厚：3.3mm，内容積：891cm³）と、365nm LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：365nm，45W，LED（14cm×18cm），照度：54.7～54.4mW/cm²）から構成される。

反応時間は2時間とし、その間にフロー光反応リアクタへ供給されたメタン量は50mmol、塩素量は56mmolであった。反応ガスのフロー光反応リアクタでの滞留時間は9分間であった。反応中、フロー光反応リアクタとコイルヒーターでの温度制御は行わなかった。

当該反応システムで発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた1-ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。第一反応容器由来のガスは、同様に1-ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を¹H NMRで分析し、生成したクロロギ酸エチルとジブチルカーボネートの量から、塩化カルボニルの生成量を求めた。結果を表3に示す。

[0142] [表3]

A: クロロギ酸 エステル	B: カーボネート	塩化カルボニル量 (A + B)	塩化カルボニル 変換率
16mmol	—	16mmol	32%

[0143] 表3に示される結果の通り、エタンなど他の炭化水素ガスを含むメタンからも、塩化カルボニルが得られた。

メタンからの塩化カルボニルの変換率が実施例1と大きく変わらなかったことから、エタンなど他の炭化水素ガスは、塩化カルボニル以外の化合物に分解されたと考えられる。

[0144] 実施例3： バイオガスからの塩化カルボニルの合成

図1に模式的に示す反応システムを用いた。

氷浴に浸漬させた三つ口フラスコに次亜塩素酸カルシウムを加えた。超音波洗浄機を使って70W，42kHzの超音波を照射しつつ、シリンジポンプで2.1mmol/L塩酸を370μL/minの注入速度で、常温で添

加することにより、塩素ガスを継続的に発生させた。次亜塩素酸カルシウムの量は、実験番号1, 2では18.5 g (130 mmol)とし、反応時間を長くした実験番号3では129.5 g (906 mmol)とした。

エアポンプで送り出した空気を、シリカゲルで満たしたガス乾燥チューブ（内径16 mm×長さ265 mm）を通して乾燥させて、マスフローコントローラーを用い、55 mL/minの流量（O₂流量：0.46 mmol/min）で上記三つ口フラスコに送り込んだ。得られた塩素と空気の混合ガスと、マスフローコントローラーで流量を24.8 mL/min（メタン流量：0.55 mmol/min）に制御したバイオガス（「TLF-06472」エアウォーター社製）を合流させて、PTFEコイルヒーター内に送り込み、塩素・空気・バイオガスの混合ガスを調製し、フロー光反応リアクタに送り込んだ。使用したバイオガスは、メタン：53 vol%，二酸化炭素：34 vol%，窒素：8.3 vol%，酸素：2.5 vol%の組成を有する。フロー光反応リアクタは、角型ホウケイ酸ガラス容器（外寸：220 mm×185 mm×30 mm，板厚：3.3 mm，内容積：891 cm³）と、365 nm LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：365 nm，45 W，LED（14 cm×18 cm），照度：54.7～54.4 mW/cm²）または405 nm LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：405 nm，30 W，LED（14 cm×18 cm），照度：57.2～54.5 mW/cm²）から構成される。

反応ガスのフロー光反応リアクタでの滞留時間は11.2分間であった。反応中、フロー光反応リアクタとコイルヒーターでの温度制御は行わなかった。

当該反応システムで発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた1-ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。第一反応容器由来のガスは、同様に1-ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を¹H NMRで分析し、生成したクロロギ酸エチルとジブチルカーボネートの量から、

塩化カルボニルの生成量を求めた。実験条件を表4に、実験結果を表5に示す。

[0145] [表4]

実験番号	CH ₄ 全量	Cl ₂ 全量	光源	反応時間
1	50mmol	95mmol	365nm, 45W	2h
2			405nm, 30W	
3	347mmol	665mmol	365nm, 45W	10.5h

[0146] [表5]

実験番号	A: クロロ酸 エステル	B: カarbonate	塩化カルボニル量 (A + B)	塩化カルボニル 変換率
1	50mmol	---	50mmol	> 99%
2	46mmol	---	46mmol	92%
3	326mmol	---	326mmol	94%

[0147] 表5に示される結果の通り、バイオガスからは良好な変換率で塩化カルボニルが得られた。

その理由としては、バイオガスには二酸化炭素や窒素などの不活性ガスが比較的多く含まれており、メタンの濃度が比較的低いことから、メタンの過剰な塩素化反応や酸化反応が抑制されたことが考えられる。

[0148] 実施例4： バイオガスからの塩化カルボニルの合成

図1に模式的に示す反応システムを用いた。但し、前記実施例3よりも実施規模を大きくした。

氷浴に浸漬させた三口フラスコに次亜塩素酸カルシウム（39.0g, 273mmol）を加えた。超音波洗浄機を使って70W, 42kHzの超音波を照射しつつ、シリンジポンプで2.1mmol/L塩酸を1029μL/minの注入速度で、常温で添加することにより、塩素ガスを継続的に発生させた。

エアポンプで送り出した空気を、シリカゲルで満たしたガス乾燥チューブ（内径16mm×長さ265mm）を通して乾燥させて、マスフローコントローラーを用い、表6に示す流量で上記三口フラスコに送り込んだ。得られた塩素と空気の混合ガスと、マスフローコントローラーで流量を制御したバイオガス（「TLF-06472」エアウォーター社製）を合流さ

せて、PTFEコイルヒーター内に送り込み、塩素・空気・バイオガスの混合ガスを調製し、フロー光反応リアクタに送り込んだ。使用したバイオガスは、メタン：53vol%，二酸化炭素：34vol%，窒素：8.3vol%，酸素：2.5vol%の組成を有する。フロー光反応リアクタは、角型ホウケイ酸ガラス容器（外寸：220mm×185mm×50mm，板厚：3.3mm，内容積：1652cm³）、又は直列に連結した2台の角型ホウケイ酸ガラス容器（外寸：220mm×90mm×50mm，板厚：3.3mm，内容積：772cm³）と、365nm LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：365nm，45W，LED（14cm×18cm），照度：54.7～54.4mW/cm²）から構成される。

反応中、フロー光反応リアクタとコイルヒーターでの温度制御は行わなかった。

当該反応システムで発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた1-ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。第一反応容器由来のガスは、同様に1-ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を¹H NMRで分析し、生成したクロロギ酸エチルとジブチルカーボネートの量から、塩化カルボニルの生成量を求めた。実験条件を表6に、実験結果を表7に示す。

[0149] [表6]

実験番号	流速		光反応 容器 容積	CH ₄ 全量	Cl ₂ 全量	滞留 時間	反応 時間
	バイオガス (CH ₄ : mmol/min)	空気 (O ₂ : mmol/min)					
1	49.6mL/min (1.09mmol/min)	75.0mL/min (0.66mmol/min)	1652 mL	98 mmol	237 mmol	10.3 min	2.0h
2	65.6mL/min (1.46mmol/min)	99.3mL/min (0.88mmol/min)	1544 mL	99 mmol		7.2 min	1.6h

[0150] [表7]

実験番号	塩化カルボニル 生成量	塩化カルボニル 変換率	塩化カルボニル 製造効率
1	87mmol	89%	65.4mmol/h
2	94mmol	95%	83.2mmol/h

[0151] 表7に示される結果の通り、実施規模を大きくしても、バイオガス、塩素ガスおよび空気から塩化カルボニルを良好な収率で製造することができた。

[0152] 実施例5： オゾンの併用による塩化カルボニルの合成

図1に模式的に示す反応システムを用いた。

氷浴に浸漬させた三つ口フラスコに次亜塩素酸カルシウム（39.0g，273mmol）を加えた。超音波洗浄機を使って70W，42kHzの超音波を照射しつつ、シリンジポンプで2.1mmol/L塩酸を1029μL/minの注入速度で、常温で添加することにより、塩素ガスを継続的に発生させた。

オゾン発生装置（「R200」WUO AUM社製）を使い、オゾンを発生させた。オゾンの発生量は200mg/hであった。オゾン発生装置から発生させたオゾンを含む空気を、シリカゲルで満たしたガス乾燥チューブ（内径16mm×長さ265mm）を通して乾燥させて、マスフローコントローラーを用い、表8に示す流量で上記三つ口フラスコに送り込んだ。得られた塩素と空気の混合ガスと、マスフローコントローラーで流量を制御したバイオガス（「TLF-06472」エアウォーター社製）を合流させて、PTFEコイルヒーター内に送り込み、塩素・空気・バイオガスの混合ガスを調製し、フロー光反応リアクタに送り込んだ。使用したバイオガスは、メタン：53vol%，二酸化炭素：34vol%，窒素：8.3vol%，酸素：2.5vol%の組成を有する。フロー光反応リアクタは、角型ホウケイ酸ガラス容器（外寸：220mm×185mm×50mm，板厚：3.3mm，内容積：1652cm³）と、365nm LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：365nm，45W，LED（14cm×18cm），照度：54.7～54.4mW/cm²）から構成される。

反応中、フロー光反応リアクタとコイルヒーターでの温度制御は行わなかった。

当該反応システムで発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた１－ブタノールに吹き込んで、クロロギ酸エステルおよびカーボネートの混合生成物を得た。

第一反応容器由来のガスは、同様に１－ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を¹H NMRで分析し、生成したクロロギ酸エチルとジブチルカーボネートの量から、塩化カルボニルの生成量を求めた。実験条件と実験結果を表８に示す。

[0153] [表8]

流速		CH ₄ 全量	Cl ₂ 全量	滞留 時間	反応 時間	塩化カルボニル		
バイオガス (CH ₄ : mmol/min)	空気 (O ₂ : mmol/min) (O ₃ : mmol/min)					生成量	変換率	製造効率
65.6mL/min (1.45mmol/min)	99.3mL/min (0.88mmol/min) (0.07mmol/min)	99 mmol	237 mmol	6.6 min	1.6h	91.5 mmol	92%	80.7 mmol/h

[0154] 酸素にオゾンを併用したが、塩化カルボニルの製造効率が大幅に改善されるということとはなかった。

[0155] 実施例 6： カーボネートの合成

[化9]

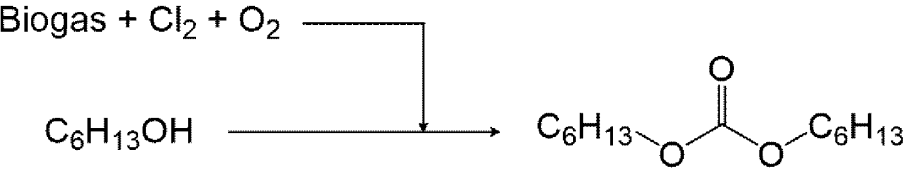


図 1 に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（11.9g，83mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を388.9μL/minの流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を55.5mL/minの流量（O₂流量：0.49mmol/min）でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得

た。得られた混合ガスを、更に流量 24.8 mL/min (CH_4 流量: 0.55 mmol/min) のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、 $220 \text{ mm} \times 185 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の箱型光反応リアクタ (容量: 891 mL) に送り込み、そこへ 365 nm LED ランプ (45 W) により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、1-ヘキサノール (30 mmol , 3.1 g) とピリジン (240 mmol , 19.2 mL) を含むアセトニトリル溶液 (50 mL) に吹き込み、室温で攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

55 分間のバイオガス注入 (CH_4 量: 30 mmol) および 1 時間 25 分間の 365 nm 光照射の後、反応システムを停止し、反応系内に残留するガスを追い出すために 30 分間空気を送り込んだ。反応終了後、溶液に内部標準物質として $1, 2$ -ジクロロエタン (10 mmol , 0.8 mL) を添加し、 ^1H NMR で分析した。

^1H NMR 測定より、反応後溶液にジヘキシルカーボネートの生成を確認した (NMR 収率: 99%)。

得られた反応後溶液を 1 M 塩酸および水で洗浄し、 CH_2Cl_2 で抽出した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、常圧蒸留で溶媒を除去することによって、無色液体のジヘキシルカーボネートを得た (収量: 3.2 g , 14.0 mmol , 収率: 93%)。

[0156] 実施例 7: ウレア誘導体の合成

[化10]

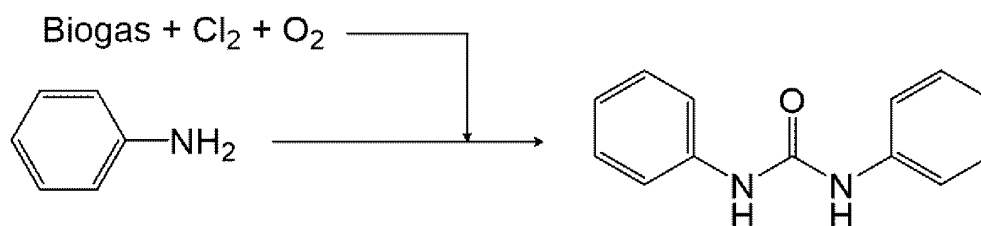


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（11.9 g, 83 mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を55.5 mL/min の流量（ O_2 流量：0.49 mmol/min）でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量24.8 mL/min （ CH_4 流量：0.55 mmol/min）のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、220 mm×185 mm×30 mmの箱型光反応リアクタ（容量：891 mL）に送り込み、そこへ365 nm LEDランプ（45 W）により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、アニリン（30 mmol, 3.0 g）とピリジン（120 mmol, 9.6 mL）を含むアセトニトリル溶液（50 mL）に吹き込み、室温で攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

55分間のバイオガス注入（ CH_4 量：30 mmol）および1時間25分間の365 nm光照射の後、反応システムを停止し、システム内に残留するガスを追い出すために30分間空気を送り込んだ。反応終了後、溶液を1 M塩酸および水で洗浄し、 CH_2Cl_2 で抽出した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧蒸留で溶媒を除去し、ガラスチューブオープン

(柴田科学社製) を使って精製することにより、無色液体のジフェニルウレアを得た(収量: 2.8 g, 13.0 mmol, 収率: 88%)。

[0157] 実施例 8: N-保護アミノ酸の合成

[化11]

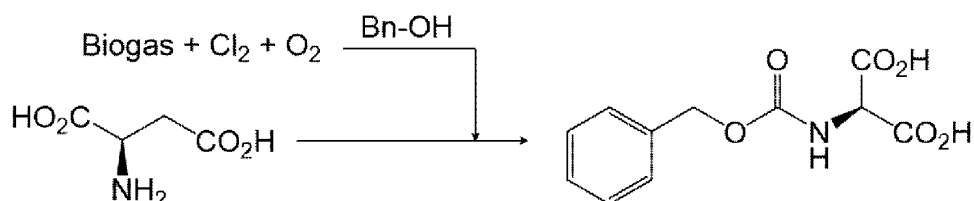


図 1 に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム (13.0 g, 91 mmol) を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を 388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を 40.0 mL/min の流量 (O_2 流量: 0.35 mmol/min) でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量 24.8 mL/min (CH_4 流量: 0.55 mmol/min) のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、220 mm $\times$ 185 mm $\times$ 30 mm の箱型光反応リアクタ (容量: 891 mL) に送り込み、そこへ 365 nm LED ランプ (45 W) により光照射した。箱型光反応リアクタの出口に接続した T 字型ミキサーを通して、シリンジポンプを使って流量 25.8 $\mu\text{L}/\text{min}$ のベンジルアルコールを注入し、PTFE チューブ (内径: 2.4 mm, 長さ: 1000 mm, 容積: 4.52 mL) 内で反応させた。得られた反応物を、L-アスパラギン酸 (5 mmol, 0.7 g)、炭酸カリウム (120 mmol, 23.8 g)、水 (30 mL) およびアセトニトリル (10 mL) を含む混合溶媒に滴下し、室温で 18 時間攪拌した。

1 時間のバイオガス (CH_4 量: 33.3 mmol) の注入および 1 時間 30 分の 365 nm 光照射の後、反応システムを停止し、反応系内に残留する

サンプルガスを追い出すため30分間空気を送り込んだ。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニル等の光酸化生成物を分解して処理した。

反応終了後、溶液に内部標準物質として1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (5 mmol, 0.53 mL) を添加し、 ^1H NMRで分析した。 ^1H NMR測定より、反応後溶液にN-Cbz-L-アスパラギン酸の生成を確認した (NMR収率: 20%)。

メタン、塩素および酸素が反応して塩化カルボニルが生成し、塩化カルボニルとベンジルアルコールが反応してベンジルオキシカルボニルクロライドが生成し、更にL-アスパラギン酸と反応したと考えられる。

[0158] 実施例9: イソシアネート化合物の合成

[化12]

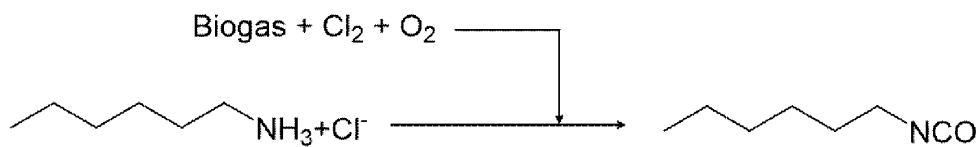


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム (19.5 g, 136 mmol) を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を55.5 mL/min の流量 (O_2 流量: 0.49 mmol/min) でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量24.8 mL/min (CH_4 流量: 0.55 mmol/min) のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、220 mm $\times$ 185 mm $\times$ 30 mmの箱型光反応リアクタ (容量: 891 mL) に送り込み、そこへ365 nm LEDランプ (45 W) により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、ヘキシルアミン塩酸塩（0.7 g, 5 mmol）のトルエン溶液（50 mL）に吹き込み、100℃で撹拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

1時間30分のバイオガス注入（CH₄量：50 mmol）および2時間の365 nm光照射の後、反応システムを停止し、システム内に残留するガスを追い出すために30分間空気を送り込んだ。反応終了後、溶液に内部標準物質として1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（1.1 mL, 10 mmol）を添加し、¹H NMRで分析した。¹H NMR測定より、反応後溶液に1-イソシアネートヘキサンの生成を確認した（NMR収率：87％）。

[0159] 実施例10：イソシアネート化合物の合成

[化13]

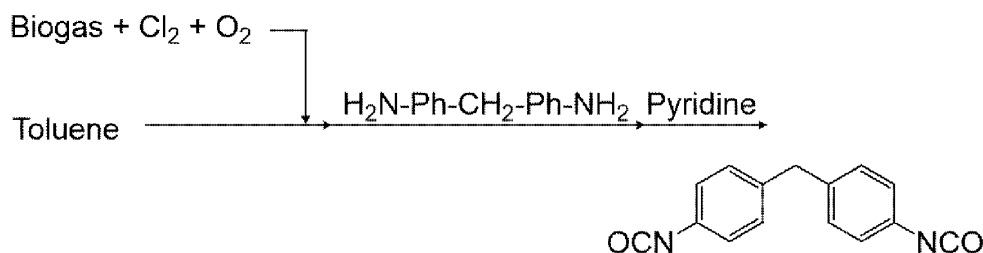


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（19.5 g, 136 mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35％塩酸を388.9 μL/minの流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を40.0 mL/minの流量（O₂流量：0.35 mmol/min）でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量24.8 mL/min（CH₄流量：0.55 mmol/min）のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、220 mm×185 mm×30 mmの箱型光反応リアクタ（容量：891 mL）に送り込み、そこへ365 nm LEDランプ

(45 W) により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、三口型丸底フラスコ中のトルエン (200 mL) に吹き込み、0℃で攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

1時間30分のバイオガス注入 (CH_4 量: 50 mmol) および2時間の365 nm光照射の後、反応システムを停止し、光酸化ガスを吹き込んだトルエンへ、トルエン (20 mL) に溶解した4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (5 mmol, 1.0 g) を注入し攪拌した。続けて、トルエン (10 mL) に溶解させたピリジン (50 mmol, 4.0 g) を注入し攪拌した。その後、システム内に残留するガスを追い出すために、反応容器を60℃に加熱し、且つ30分間空気を送り込んだ。

反応終了後、溶液に内部標準物質として1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (1.1 mL, 10 mmol) を添加し、 ^1H NMRで分析した。 ^1H NMR測定より、反応後溶液にメチレンジフェニル4, 4'-ジイソシアネートの生成を確認した (NMR収率: 38%)。

[0160] 実施例11: ビルスマイヤー反応→エステル化

[化14]

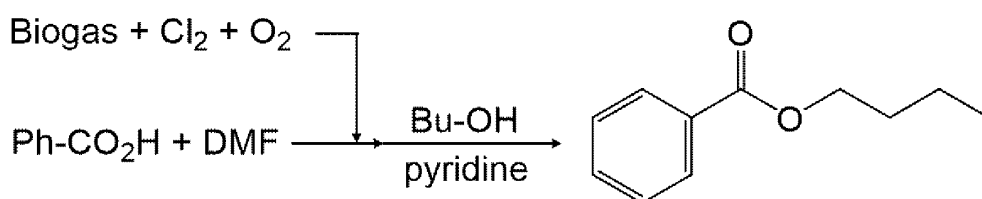


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム (11.9 g, 83 mmol) を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空

気を 55.5 mL/min の流量 (O_2 流量: 0.49 mmol/min) でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量 24.8 mL/min (CH_4 流量: 0.55 mmol/min) のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、 $220 \text{ mm} \times 185 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の箱型光反応リアクタ (容量: 891 mL) に送り込み、そこへ 365 nm LED ランプ (45 W) により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、安息香酸 (15 mmol , 1.8 g) と N , N -ジメチルホルムアミド (30 mmol , 2.3 mL) を含むアセトニトリル溶液 (50 mL) に吹き込み、 30°C で攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

55 分間のバイオガス注入 (CH_4 量: 30 mmol) および 1 時間 25 分の 365 nm 光照射の後、反応システムを停止し、システム内に残留するガスを追い出すため 30 分間空気を送り込んだ。次に、 0°C 下で 1 -ブタノール (60 mmol , 5.5 mL) とピリジン (120 mmol , 9.6 mL) を添加した後、室温で 1 時間攪拌した。

反応終了後、溶液に内部標準物質として $1, 2$ -ジクロロエタン (10 mmol , 0.8 mL) を添加し、 ^1H NMR で分析した。 ^1H NMR 測定より、反応後溶液に安息香酸ブチルの生成を確認した (NMR 収率: $>99\%$)。得られた反応液から、大気圧下、 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ での蒸留により、溶媒を除去した。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル = $5/1$) により、無色液体の安息香酸ブチルを得た (収率: 80% , 収量: 2.1 g , 12 mmol)。

[0161] 実施例 12: ビルスマイヤー反応→アミド化

[化15]

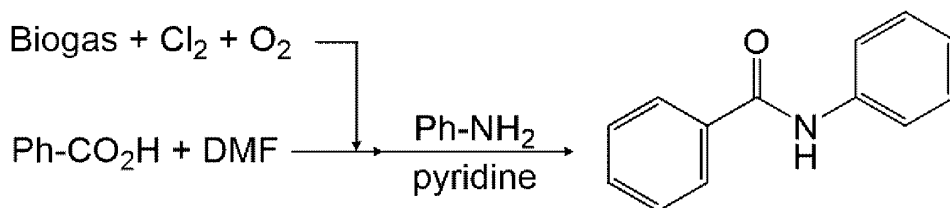


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（11.9 g, 83 mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を55.5 mL/min の流量（ O_2 流量：0.49 mmol/min）でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量24.8 mL/min （ CH_4 流量：0.55 mmol/min）のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、220 mm×185 mm×30 mmの箱型光反応リアクタ（容量：891 mL）に送り込み、そこへ365 nm LEDランプ（45 W）により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、安息香酸（15 mmol, 1.8 g）とN,N-ジメチルホルムアミド（30 mmol, 2.3 mL）を含むアセトニトリル溶液（50 mL）に吹き込み、30℃で攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

55分間のバイオガス注入（ CH_4 量：30 mmol）および1時間25分の365 nm光照射の後、反応システムを停止し、システム内に残留するガスを追い出すため30分間空気を送り込んだ。次に、0℃下でアニリン（60 mmol, 5.5 mL）とピリジン（120 mmol, 9.6 mL）を添加した後、室温で2時間攪拌した。

反応終了後、溶液に内部標準物質として1, 2-ジクロロエタン (10 mmol, 0.8 mL) を添加し、 ^1H NMRで分析した。 ^1H NMR測定より、反応後溶液にベンズアニリドの生成を確認した (NMR収率: >99%)。得られた反応液に1 M塩酸とジクロロメタンを添加し、分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を減圧蒸留で除去することにより、赤色固体のベンズアニリドを得た (収率: 84%, 収量: 2.5 g, 13 mmol)。

[0162] 実施例 13: ビルスマイヤー反応によるホルミル化

[化16]

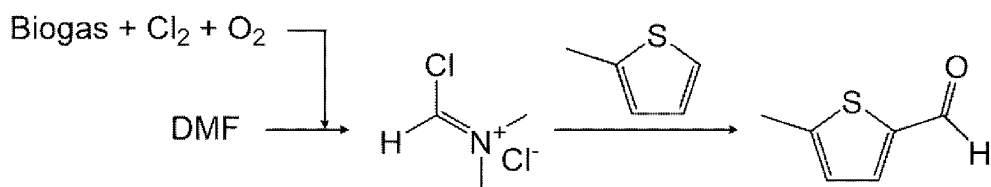


図 1 に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム (11.9 g, 83 mmol) を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を55.5 mL/minの流量 (O_2 流量: 0.49 mmol/min) でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量24.8 mL/min (CH_4 流量: 0.55 mmol/min) のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、220 mm $\times$ 185 mm $\times$ 30 mmの箱型光反応リアクタ (容量: 891 mL) に送り込み、そこへ365 nm LEDランプ (45 W) により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、N, N-ジメチルホルムアミド (50 mmol, 3.8 mL) を含むアセトニトリル溶液 (50 mL) に吹き込み、30°Cで

攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

1時間30分間のバイオガス注入 (CH_4 量: 50 mmol) および2時間の 365 nm 光照射の後、反応システムを停止し、システム内に残留するガスを追い出すため30分間空気を送り込んだ。次に、 0°C 下で2-メチルチオフェン (10 mmol , 1.9 g) を添加した後、 70°C で30分間攪拌した。その後、反応液に炭酸ナトリウム水溶液 (80 mL , 240 mmol) を添加し、室温で30分間攪拌した。

反応終了後、反応液に水とジクロロメタンを添加し、分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を減圧蒸留で除去することにより、黄色液体の5-メチルチオフェン-2-カルボキシアルデヒドを得た (収率: 85% , 収量: 1.1 g , 8.5 mmol)。

[0163] 実施例14: カルバモイルクロリドの合成

[化17]

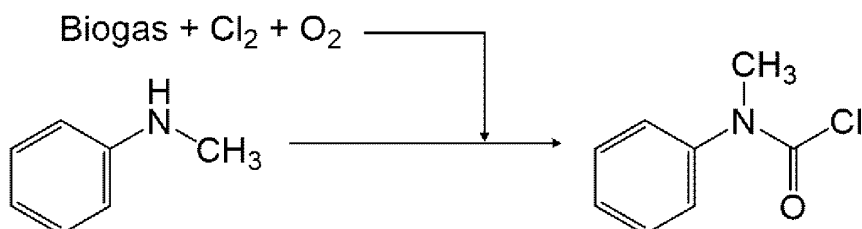


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム (11.9 g , 83 mmol) を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、 35% 塩酸を $388.9\text{ }\mu\text{L/min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を 55.5 mL/min の流量 (O_2 流量: 0.49 mmol/min) でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得

た。得られた混合ガスを、更に流量 24.8 mL/min (CH_4 流量: 0.55 mmol/min) のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、 $220 \text{ mm} \times 185 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の箱型光反応リアクタ (容量: 891 mL) に送り込み、そこへ 365 nm LED ランプ (45 W) により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、 N -メチルアニリン (3 mmol , 0.32 g) と N , N -ジイソプロピルエチルアミン (80 mmol , 14 mL) を含むアセトニトリル溶液 (50 mL) に吹き込み、常温で攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

55 分間のバイオガス注入 (CH_4 量: 30 mmol) および 1 時間 25 分の 365 nm 光照射の後、反応システムを停止し、システム内に残留するガスを追い出すため 30 分間空気を送り込んだ。

反応終了後、反応液に内部標準物質として $1, 2$ -ジクロロエタン (10 mmol , 0.8 mL) を添加し、 ^1H NMR で分析した。 ^1H NMR 測定より、反応後溶液に N -メチル- N -フェニルカルバミン酸クロライドの生成を確認した (NMR 収率: $>99\%$)。

得られた反応液を水系溶媒で洗浄し、得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を常圧蒸留で除去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン = $5/1$) と、ジクロロメタン/ヘキサンを使った再結晶に付し、白色固体の N -メチル- N -フェニルカルバミン酸クロライドを得た (収率: 88% , 収量: 0.45 g , 2.7 mmol)。

[0164] 実施例 15: α -アミノ酸 N -カルボン酸無水物 (NCA) の合成

[化18]

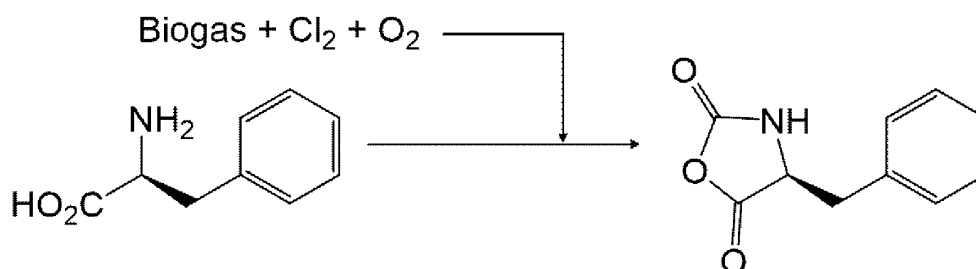


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（11.9 g, 83 mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を55.5 mL/min の流量（ O_2 流量：0.49 mmol/min）でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量24.8 mL/min （ CH_4 流量：0.55 mmol/min）のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、220 mm×185 mm×30 mmの箱型光反応リアクタ（容量：891 mL）に送り込み、そこへ365 nm LEDランプ（45 W）により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、L-フェニルアラニン（1 mmol, 0.17 g）を含むアセトニトリル溶液（30 mL）に吹き込み、70℃で攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

3時間18分のバイオガス注入（ CH_4 量：110 mmol）および3時間48分の365 nm光照射の後、反応システムを停止し、システム内に残留するガスを追い出すため30分間空気を送り込んだ。

反応終了後、反応液に内部標準物質として1, 2-ジクロロエタン (10 mmol, 0.8 mL) を添加し、 ^1H NMRで分析した。 ^1H NMR測定より、反応後溶液にL-フェニルアラニン-NCAの生成を確認した (NMR収率: >99%)。得られた反応液に1 M塩酸とジクロロメタンを添加し、分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を常圧蒸留で除去し、ジクロロメタン/ヘキサンを使った再結晶により、黄色固体のL-フェニルアラニン-NCAを得た (収率: >99%, 収量: 0.19 g, 1 mmol)。

[0165] 実施例16: ポリカーボネートの合成

[化19]

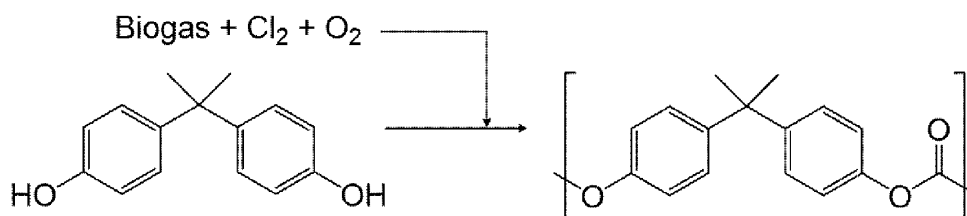


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム (15.6 g, 109 mmol) を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波の照射下、シリンジポンプを用い、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で注入することにより、塩素ガスを連続的に発生させた。そこへ、シリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気を55.5 mL/minの流量 (O₂流量: 0.49 mmol/min) でマスフローコントローラーを使って送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。得られた混合ガスを、更に流量24.8 mL/min (CH₄流量: 0.55 mmol/min) のバイオガスと混合した。

得られた混合ガスを、220 mm × 185 mm × 30 mmの箱型光反応リアクタ (容量: 891 mL) に送り込み、そこへ365 nm LEDランプ (45 W) により光照射し、主に塩化カルボニルと塩化水素を含む光酸化ガスを得た。

得られた光酸化ガスを、ビスフェノールA（10 mmol，2.28 g）とピリジン（200 mmol，16.1 mL）を含むアセトニトリル溶液（50 mL）に吹き込み、30℃で攪拌した。反応系から排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニルなどの光酸化生成物を分解して処理した。

1時間12分のバイオガス注入（CH₄量：40 mmol）および1時間42分の365 nm光照射の後、反応システムを停止し、システム内に残留するガスを追い出すため50℃で1時間空気を送り込んだ。

反応終了後、反応液にメタノールを加えてポリマーを沈殿させて濾過することにより、白色固体のポリカーボネートを得た（収率：88%，収量：2.24 g，8.8 mmol）。

得られたポリ炭酸ビスフェノールAをゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析し、分子量を求めた。結果を表9に示す。

[0166] [表9]

Mw	Mn	Mw/Mn
123,700	88,900	1.39

[0167] 実施例 17： カルボン酸塩化物の合成

[化20]

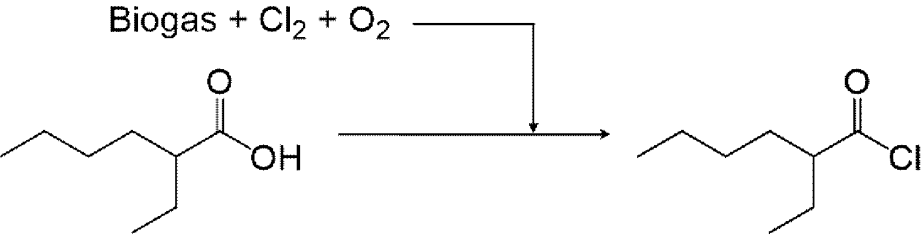


図 1 に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（19.5 g，136 mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波照射下、シリンジポンプを使って、35%塩酸を388.9 μL/minの速度で注入することにより塩素ガスを連続的に発生させた。そこへシリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気（40.0 mL/min，O₂：0.35 mmol/min）をマスフロー

コントローラーで送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。当該混合ガスをバイオガス（ 24.8 mL/min , $\text{CH}_4: 0.55 \text{ mmol/min}$ ）と混合した。

得られた混合ガスを $220 \text{ mm} \times 185 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の箱型光反応リアクタ（容量： 891 mL ）に送り込み、 365 nm LED ランプ（ 45 W ）により光照射した。得られた光酸化ガスを 2-エチルヘキサン酸（ 40.5 mmol , 5.8 g ）と DMF（ 40.5 mmol , 3.1 mL ）を含むトルエン溶液（ 3.0 mL ）に吹き込み、室温で攪拌した。排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニル等の光酸化生成物を分解した。1 時間 30 分のバイオガス注入（ $\text{CH}_4: 50 \text{ mmol}$ ）および 2 時間の 365 nm 光照射の後、システム内から残留ガスを追い出すため空気を 30 分間送り込んだ。

反応終了後、溶液に内部標準物質として 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（ 10 mmol , 1.1 mL ）を添加し、 ^1H NMR で分析した。その結果、目的物である 2-エチルヘキサノイルクロリドが、用いたカルボン酸に対して収率 60%（ 24.3 mmol ）で生成していることが確認された。バイオガスに含まれるメタンから酸化的光反応により塩化カルボニルが生成し、かかる塩化カルボニルが DMF と反応してピルスマイヤー試薬が生成し、かかるピルスマイヤー試薬により 2-エチルヘキサン酸が塩化物になったと考えられる。

[0168] 実施例 18：ピルスマイヤー試薬の合成とそれによる脱水反応

[化21]

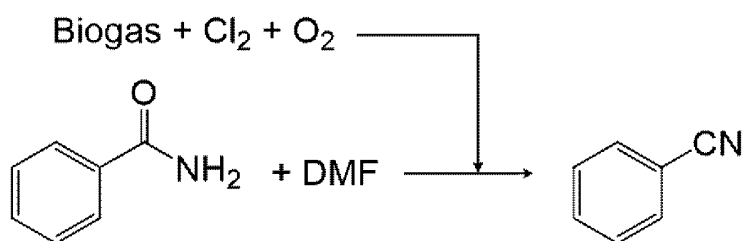


図 1 に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（7.2 g, 50 mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波照射下、シリンジポンプを使って、35%塩酸を429 $\mu\text{L}/\text{min}$ の速度で注入することにより塩素ガスを連続的に発生させた。そこへシリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気（38.5 mL/min, O_2 : 0.34 mmol/min）をマスフローコントローラーで送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。当該混合ガスをバイオガス（24.8 mL/min, CH_4 : 0.55 mmol/min）と混合した。

得られた混合ガスを220 mm×185 mm×30 mmの箱型光反応リアクタ（容量：891 mL）に送り込み、365 nm LEDランプ（45 W）により光照射した。得られた光酸化ガスを、ベンズアミド（5 mmol, 0.61 g）とジメチルホルムアミド（25 mmol, 1.83 g）を含むクロロホルム溶液（30 mL）に吹き込み、室温で攪拌した。排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニル等の光酸化生成物を分解処理した。30分のバイオガス注入（ CH_4 : 0.55 mmol）および1時間の365 nm光照射の後、システム内から残留ガスを追い出すため30分間空気を送り込んだ。

反応終了後、溶液に内部標準物質として1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（5 mmol, 0.53 mL）を添加し、 ^1H NMRで分析した。その結果、目的化合物であるベンゾニトリルが、用いたアミドに対して収率>99%で生成していることが確認された。

おそらく、光反応により生成した塩化カルボニルがDMFと反応してビルスマイヤー試薬が生成し、かかるビルスマイヤー試薬がベンズアミドのカルバモイル基の脱水反応に寄与したことが考えられる。

[0169] 実施例19： カーボネートの合成

[化22]

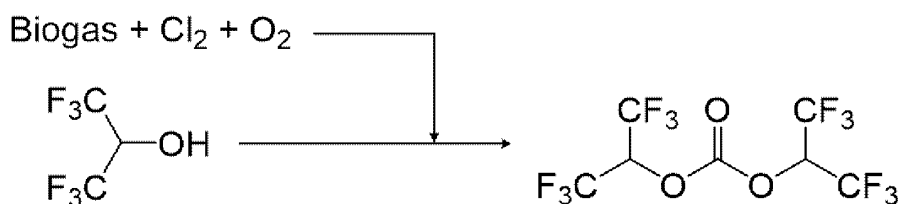


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（19.5 g, 136 mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波照射下、シリンジポンプを使って、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の速度で注入することにより塩素ガスを連続的に発生させた。そこへシリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気（40.0 mL/min, O₂: 0.35 mmol/min）をマスフローコントローラーで送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。当該混合ガスをバイオガス（24.8 mL/min, CH₄: 0.55 mmol/min）と混合した。

得られた混合ガスを220 mm×185 mm×30 mmの箱型光反応リアクタ（容量：891 mL）に送り込み、365 nm LEDランプ（45 W）により光照射した。得られた光酸化ガスをヘキサフルオロ-2-プロパノール（40 mmol, 4.62 mL）とピリジン（160 mmol, 12.8 mL）を含むジクロロメタン溶液（10 mL）に吹き込み、室温で攪拌した。排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニル等の光酸化生成物を分解処理した。1時間30分のバイオガス注入（CH₄: 50 mmol）および2時間の365 nm光照射の後、システム内から残留ガスを追い出すため30分間空気を送り込んだ。

反応終了後、溶液に内部標準物質として1,1,2,2-テトラクロロエタン（10 mmol, 1.1 mL）を添加し、¹H NMRで分析した。その結果、目的化合物であるビス（1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロ

ロパンー２－イル）カーボネートが、用いたアルコールに対して収率９８％（１９．６ｍｍｏｌ）で生成していることが確認された。

[0170] 実施例２０： イソシアネートの合成

[化23]

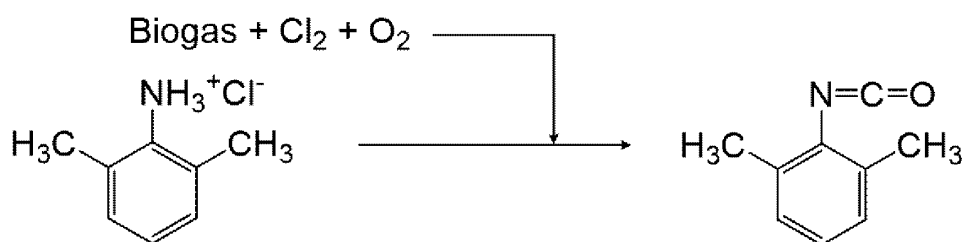


図１に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（１９．５ｇ，１３６ｍｍｏｌ）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波照射下、シリンジポンプを使って、３５％塩酸を３８８．９μＬ／ｍｉｎの速度で注入することにより塩素ガスを連続的に発生させた。そこへシリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気（４０．０ｍＬ／ｍｉｎ，Ｏ_２：０．３５ｍｍｏｌ／ｍｉｎ）をマスフローコントローラーで送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。当該混合ガスをバイオガス（２４．８ｍＬ／ｍｉｎ，ＣＨ_４：０．５５ｍｍｏｌ／ｍｉｎ）と混合した。

得られた混合ガスを２２０ｍｍ×１８５ｍｍ×３０ｍｍの箱型光反応リアクタ（容量：８９１ｍＬ）に送り込み、３６５ｎｍ ＬＥＤランプ（４５Ｗ）により光照射した。得られた光酸化ガスを、２，６－ジメチルアニリン塩酸塩（５ｍｍｏｌ，０．８ｇ）のトルエン懸濁液（５０ｍＬ）に吹き込み、１００℃で攪拌した。排出されたガスは炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニル等の光酸化生成物を分解処理した。１時間３０分のバイオガス注入（ＣＨ_４：５０ｍｍｏｌ）および２時間の３６５ｎｍ光照射の後、システム内から残留ガスを追い出すため３０分間空気を送り込んだ。

反応終了後、反応液に内部標準物質として1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (5 mmol, 0.5 mL) を添加し、 ^1H NMRで分析した。その結果、目的物である2, 6-ジメチルフェニルイソシアネートが、用いた2, 6-ジメチルアニリン塩酸塩に対し収率34% (1.7 mmol) で生成していることを確認した。

[0171] 実施例21: イソシアネートの合成

[化24]

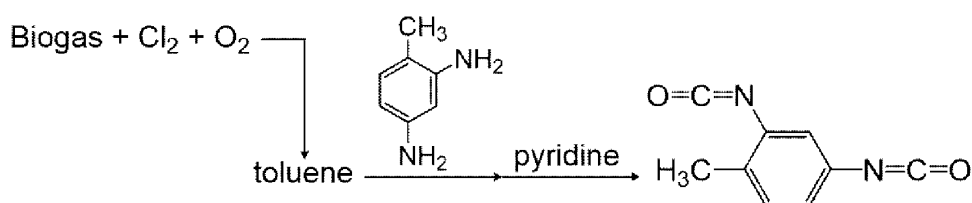


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム (19.5 g, 136 mmol) を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波照射下、シリンジポンプを使って、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の速度で注入することにより塩素ガスを連続的に発生させた。そこへシリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気 (40.0 mL/min, O₂: 0.35 mmol/min) をマスフローコントローラーで送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。当該混合ガスをバイオガス (24.8 mL/min, CH₄: 0.55 mmol/min) と混合した。

得られた混合ガスを220 mm × 185 mm × 30 mmの箱型光反応リアクタ (容量: 891 mL) に送り込み、365 nm LEDランプ (45 W) により光照射した。得られた光酸化ガスを三口型丸底フラスコ中のトルエン (200 mL) に吹き込み、0℃で攪拌した。排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニル等の光酸化生成物を分解した。1時間30分のバイオガス注入 (CH₄: 50 mmol) および2時間の365 nm光照射の後、前述のトルエンの入った三口型丸底フラスコへ、2, 4-ジアミノトルエン (7 mmol, 0.9 g)

をトルエン（50 mL）に溶解した溶液を注入し、攪拌した。続けて、ピリジン（50 mmol, 4.0 g）をトルエン（10 mL）に溶解した溶液を注入し、攪拌した。その後、システム内から残留ガスを追い出すため、容器を70℃に加熱し、空気を30分間送り込んだ。

次いで、反応液を水系溶媒で洗浄し、得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣に内部標準物質として1,2-ジクロロエタン（5 mmol, 0.4 mL）を添加し、 ^1H NMRで分析した。その結果、目的物であるトリレン-2,4-ジイソシアネートが、用いた2,4-ジアミノトルエンに対し収率39%（2.0 mmol）で生成していることを確認した。

[0172] 実施例22： 消化ガスからの塩化カルボニルの合成

[化25]

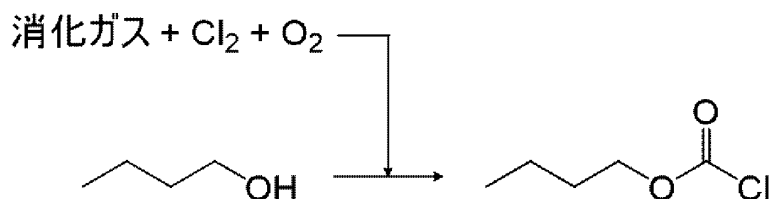


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

氷浴に浸漬させた三つ口フラスコに次亜塩素酸カルシウム（19.5 g, 136 mmol）を加えた。超音波洗浄機を使って70W, 42 kHzの超音波を照射しつつ、シリンジポンプで2.1 mmol/L塩酸を389 $\mu\text{L}/\text{min}$ の注入速度で常温にて添加することにより、塩素ガスを継続的に発生させた。

エアーポンプとマスフローコントローラーで送り出した空気を、シリカゲルで満たしたガス乾燥チューブ（内径16 mm×長さ265 mm）を通して乾燥させて、32 mL/minの流量（ O_2 流量：0.28 mmol/min）で上記三つ口フラスコに送り込んだ。得られた塩素と空気の混合ガスと、マスフローコントローラーで流量を21.9 mL/min（メタン流量：0.55 mmol/min）に制御した消化ガスを合流させて、P

T F E コイルヒーター内に送り込み、塩素・空気・消化ガスの混合ガスを調製し、フロー光反応リアクタに送り込んだ。消化ガスは A 市の下水処理場から提供されたものであり、メタン：59.2 vol%，二酸化炭素：39.6 vol%，窒素：0.3 vol%，酸素：0.2 vol%未満，水分量：1.2 vol%，その他ガス：0.1 vol%未満，硫化水素：0.01 vol ppm未満の組成を有する。フロー光反応リアクタは、220 mm×185 mm×30 mm，板厚：3.3 mm，内容積：891 cm³の角型ホウケイ酸ガラス容器と、365 nm LEDランプ（Polarstar社製，ピーク波長：365 nm，45 W，LEDサイズ：14 cm×18 cm，照度：54.7～54.4 mW/cm²）から構成される。

反応ガスのフロー光反応リアクタでの滞留時間は10.4分間であった。反応中、フロー光反応リアクタとコイルヒーターでの温度制御は行わなかった。

フロー光反応リアクタから発生した気体生成物を、第一反応容器に入れた1-ブタノールに吹き込み、第一反応容器由来のガスは、同様に1-ブタノールを含む第二反応容器へ供給した。1時間30分の消化ガス注入（CH₄：49 mmol）および2時間の365 nm光照射の後、システム内から残留ガスを追い出すために空気を30分間送り込んだ。第一反応容器および第二反応容器中の反応液を¹H NMRで分析し、生成したクロロギ酸エチルとジブチルカーボネートの量から、塩化カルボニルの生成量を求めた。結果を表10に示す。

[0173] [表10]

A: クロロギ酸 エステル	B: カーボネート	塩化カルボニル量 (A + B)	塩化カルボニル 変換率
45mmol	0mmol	45mmol	92%

[0174] 表10に示される結果の通り、本発明方法により、下水処理場から得られるバイオガスからも、塩化カルボニルを良好に製造できることが示された。

[0175] 実施例23： 消化ガスからのイソシアネートの合成

[化26]

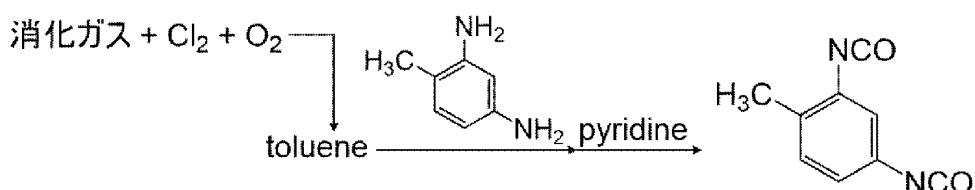


図1に模式的に示す反応システムを用いた。

次亜塩素酸カルシウム（19.5 g, 136 mmol）を入れた三口型丸底フラスコを超音波発生機に入れ、超音波照射下、シリンジポンプを使って、35%塩酸を388.9 $\mu\text{L}/\text{min}$ の速度で注入することにより塩素ガスを連続的に発生させた。そこへシリカゲルに通して脱水処理した乾燥空気（32.0 mL/min, O_2 : 0.28 mmol/min）をマスフローコントローラーで送り込み、塩素と空気の混合ガスを得た。当該混合ガスを消化ガス（21.9 mL/min, CH_4 : 0.54 mmol/min）と混合した。消化ガスはA市の下水処理場から提供されたものであり、メタン：59.2 vol%，二酸化炭素：39.6 vol%，窒素：0.3 vol%，酸素：0.2 vol%未満、水分量：1.2 vol%，その他ガス：0.1 vol%未満、硫化水素：0.01 vol ppm未満の組成を有する。

得られた混合ガスを220 mm×185 mm×30 mmの箱型光反応リアクタ（容量：891 mL）に送り込み、365 nm LEDランプ（45 W）により光照射した。得られた光酸化ガスを三口型丸底フラスコ中のトルエン（200 mL）に吹き込み、0℃で攪拌した。排出されたガスを炭酸水素ナトリウム水溶液へ送り込むことで、塩化水素や過剰な塩化カルボニル等の光酸化生成物を分解した。1時間30分のバイオガス注入（ CH_4 : 4.9 mmol）および2時間の365 nm光照射の後、前述のトルエンの入った三口型丸底フラスコへ、2,4-ジアミノトルエン（5 mmol, 0.6 g）をトルエン（50 mL）に溶解した溶液を注入し、攪拌した。続けて、ピリジン（50 mmol, 4.0 g）をトルエン（10 mL）に溶解した溶液を

注入し、攪拌した。その後、システム内から残留ガスを追い出すため、容器を 70℃に加熱し、空気を 30 分間送り込んだ。

次いで、反応液を水系溶媒で洗浄し、得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣に内部標準物質として 1, 2-ジクロロエタン (5 mmol, 0.4 mL) を添加し、¹H NMR で分析した。その結果、目的物であるトリレン-2, 4-ジイソシアネートが、用いた 2, 4-ジアミノトルエンに対し収率 43% (2.2 mmol, 0.37 g) で生成していることを確認した。

符号の説明

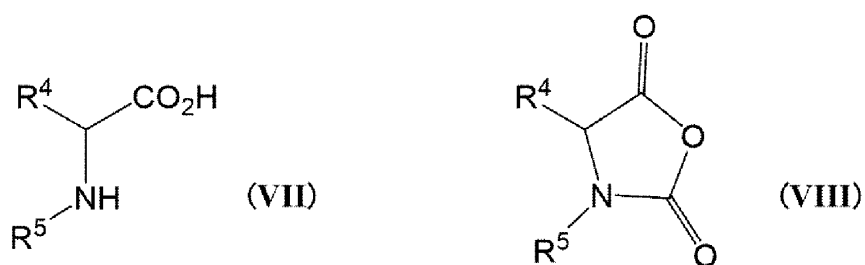
- [0176] 1 : シリカゲル乾燥管, 2 : マスフローコントローラー
3 : ハロゲン単体ガス発生装置, 4 : 塩化カルシウム乾燥管
5 : メタンガスボンベ, 6 : コイルヒーター, 7 : 光反応容器
8 : ヒーター, 9 : 光源, 10 : 反応容器

請求の範囲

- [請求項1] ハロゲン化カルボニルを製造するための方法であって、
 メタン、ハロゲン単体ガス、及び酸素を含む混合ガスに光を照射する工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項2] 前記ハロゲン化カルボニルが塩化カルボニルであり、前記ハロゲン単体ガスが塩素ガスである請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記光が360nm以上、830nm以下のピーク波長を有する請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記混合ガスに常温で前記光を照射する請求項1に記載の方法。
- [請求項5] 前記光の照射のための光源と前記混合ガスとの最短距離が1m以下である請求項1に記載の方法。
- [請求項6] 更に、前記混合ガスに光を照射することにより副生するハロゲン化水素を塩基性ナトリウム塩で中和することによりハロゲン化ナトリウム水溶液を得る工程を含む請求項1に記載の方法。
- [請求項7] 更に、ハロゲン化ナトリウム水溶液の電気分解により前記ハロゲン単体ガスと水酸化ナトリウムを得る工程を含む請求項1に記載の方法。
- [請求項8] カーボネート化合物を製造するための方法であって、
 請求項1～7のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、
 アルコール化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項9] ハロゲン化ギ酸エステル化合物を製造するための方法であって、
 請求項1～7のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、
 アルコール化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

- [請求項10] イソシアネート化合物を製造するための方法であって、
請求項1～7のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、
第一級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項11] カルバモイルハライド化合物を製造するための方法であって、
請求項1～7のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、
第二級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項12] アミノ酸-N-カルボン酸無水物を製造するための方法であって、
前記アミノ酸-N-カルボン酸無水物は下記式（VII）で表されるものであり、
請求項1～7のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、
下記式（VII）で表されるアミノ酸化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[化1]



[式中、

R⁴は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖基を示し、R⁵は、H、又はP¹-[-NH-CHR⁶-C(=O)-]₁-（式中、R⁶は、反応性基が保護されているアミノ酸側鎖を示し、

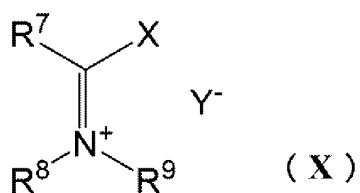
P^1 はアミノ基の保護基を示し、 l は1以上の整数を示し、 l が2以上の整数の場合、複数の R^6 は互いに同一であっても異なってもよい)を示す。]

[請求項13]

ビルスマイヤー試薬を製造するための方法であって、

前記ビルスマイヤー試薬が下記式(X)で表される塩であり、

[化2]



[式中、

R^7 は、水素原子、 C_{1-6} アルキル基、又は置換基を有していてもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基を示し、

R^8 と R^9 は、独立して、 C_{1-6} アルキル基、又は置換基を有していてもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基を示し、また、 R^8 と R^9 は一緒になって4員以上7員以下の環構造を形成してもよく、

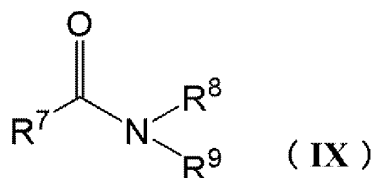
X は、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択されるハロゲノ基を示し、

Y^- はカウンターアニオンを示す。]

請求項1～7のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、

前記ハロゲン化カルボニルと下記式(IX)で表されるアミド化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。

[化3]



[式中、 $R^7 \sim R^9$ は上記と同義を示す。]

[請求項14]

ウレア化合物を製造するための方法であって、
請求項1～7のいずれか一項に記載の方法によりハロゲン化カルボニルを製造する工程、及び、
第一級アミン化合物または第二級アミン化合物と前記ハロゲン化カルボニルとを反応させる工程を含むことを特徴とする方法。