



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0090439  
(43) 공개일자 2017년08월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 59/76* (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)  
*B01J 23/44* (2006.01) *C07C 319/18* (2006.01)  
*C07C 323/22* (2006.01) *C07C 323/52* (2006.01)  
*C07C 45/39* (2006.01) *C07C 49/24* (2006.01)  
*C07C 49/258* (2006.01) *C07C 51/23* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C07C 59/76* (2013.01)  
*B01J 23/007* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016448  
(22) 출원일자(국제) 2015년12월07일  
 심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2017년06월15일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2015/053348  
(87) 국제공개번호 WO 2016/087807  
 국제공개일자 2016년06월09일
- (30) 우선권주장  
 1461964 2014년12월05일 프랑스(FR)

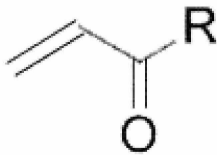
- (71) 출원인  
**아디쎬오 프랑스 에스에이에스**  
 프랑스, 에프-92160 안토니, 플레이스 듀 제너럴 드 골, 10, 안토니 파크 2
- (72) 발명자  
**레이 패트릭**  
 프랑스 69003 리옹 루 투르빌 27 레지던스 레 코트 스퀘어 - 에이피피티 비401  
**벨리에-바카 비르지니**  
 프랑스 69380 부홀르 슈메그 드 몽벨 72  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 부트-3-엔-1,2-다이올의 촉매적 산화

(57) 요약

본 발명은 하기 식 (I)의 하나 이상의 화합물 또는 이들의 염의 합성 방법에 관한 것이며:



식 (I)

상기 식 (I)에서,

R은 COOH, CH<sub>2</sub>OH 또는 CHO 기를 나타내고,

상기 합성 방법은 부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)을 촉매의 존재 하에 산화 처리하는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 팔라듐, 금, 은, 백금, 로듐, 오스뮴, 루테튬 및 이리듐으로부터 선택되는 하나 이상의 귀금속을 기반으로 하는 활성상, 및 알칼리 부위를 함유하는 지지체를 포함한다.

본 발명은 또한, 특히 동물 영양(animal nutrition)에 사용되는 메티오닌의 생체이용가능한 화합물의 제조에 이러한 반응의 적용에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*B01J 23/44* (2013.01)  
*C07C 319/18* (2013.01)  
*C07C 323/22* (2013.01)  
*C07C 323/52* (2013.01)  
*C07C 45/37* (2013.01)  
*C07C 45/39* (2013.01)  
*C07C 49/24* (2013.01)  
*C07C 49/258* (2013.01)  
*C07C 51/23* (2013.01)

(72) 발명자

**두메이그닐 프랑크**

프랑스 59273 프레틴 아파트먼트 6 루 드 라베 본  
페인 18

**그라셋 파비앙**

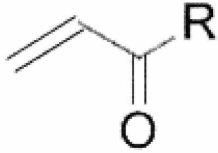
프랑스 06130 그라스 블러바드 파스퇴르 119

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 식 (I)의 하나 이상의 화합물 또는 이의 염의 합성 방법:



식 (I)

상기 식 (I)에서,

R은 COOH, CH<sub>2</sub>OH 또는 CHO 기를 나타내고,

부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)은 촉매의 존재 하에 산화 처리되고, 상기 촉매는 팔라듐, 금, 은, 백금, 로듐, 오스뮴, 루테튬 및 이리듐으로부터 선택되는 하나 이상의 귀금속을 기반으로 하는 활성상, 및 알칼리 부위를 함유하는 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 활성상이 팔라듐, 또는 팔라듐과 백금 및 금으로부터 선택되는 하나 이상의 귀금속의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 활성상이 옥사이드 형태의 지지체의 중량을 기준으로, 귀금속 또는 귀금속들의 혼합물 0.005 중량% 내지 50 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지지체가 하이드로탈사이트(HT), 브루사이트(brucite), 하이드록시아파타이트 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, 트리칼슘 포스페이트 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 칼슘 하이드로겐포스페이트 CaHPO<sub>4</sub>(0-2)H<sub>2</sub>O, 칼슘 다이포스페이트 Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 옥타칼슘 포스페이트 Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O, 테트라칼슘 포스페이트 Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 비정질 칼슘 포스페이트 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, 옥사이드, 하이드록사이드, 카르보네이트, 비카르보네이트, 포스페이트, 다이포스페이트 및 칼슘 하이드로겐포스페이트, 세슘, 리튬, 루비듐, 포타슘, 마그네슘, 바륨, 세륨, 란타넘, 알루미늄, 아연, 구리 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 지지체가 하기 식 A, B 및 C에 상응하는 화합물들, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 합성 방법:



상기 식 (A)에서,

M은  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$  및 이들이 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

$A^{z-}$ 는 카르보네이트( $CO_3^{2-}$ , 여기서, 전하 z는 z=2로 주어짐), 옥사이드( $O^{2-}$ , 여기서 z=2), 하이드록사이드( $OH^-$ , 여기서 z=1) 및 비카르보네이트( $HCO_3^-$ , 여기서 z=1), 또는 2가 음이온 및 1가 음이온과 서로 다른  $A^{z'-}$  및  $A^{z''-}$  음이온들의 혼합물( $A^{z'-}_x A^{z''-}_y$ )로부터 선택되는 1가 음이온 또는 2가 음이온이며, 여기서,  $A^{z-}$ 는  $A^{z'-}_x A^{z''-}_y$ 이며, 전하 z는  $z=x(z')+y(z'')$ 로 주어지고,  $x+y=1$ 이며,

a는 0.01 내지 0.4의 범위이며,

b는 0.0011 내지 0.11의 범위이며,

$c=(2a/z)+[3(1-b)/z]+(3b/z)$ 이고,

식 (B) :  $(M_d M'_e M''_f M'''_g)_5 (PO_4)_3 (OH)$

상기 식 (B)에서,

M은  $Mg^{2+}$ 이며; M'는  $Ca^{2+}$ 이며; M''는  $Sr^{2+}$ 이고; M'''는  $Ba^{2+}$ 이며,

d는 0 내지 1의 범위이며,

e는 0 내지 0.5의 범위이며,

f는 0 내지 1의 범위이며,

g는 0 내지 1의 범위이며,

$d+e+f+g=1$ 이고,

식 (C)  $(M_d M'_e M''_f M'''_g)_3 (PO_4)_2$

상기 식 (C)에서,

M은  $Mg^{2+}$ 이며; M'는  $Ca^{2+}$ 이며; M''는  $Sr^{2+}$ 이고; M'''는  $Ba^{2+}$ 이며,

d는 0 내지 1의 범위이며,

e는 0 내지 1의 범위이며,

f는 0 내지 1의 범위이며,

g는 0 내지 1의 범위이고,

$d+e+f+g=1$ 임.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 비스무트, 납, 안티몬, 주석, 니오븀, 텔루륨, 인듐, 갈륨, 아연, 구리, 니켈, 코발트, 은, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 세륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 티타늄 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 촉진제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매의 상기 촉진제의 함량이 옥사이드 형태의 지지체의 중량을 기준으로, 0.005 중량% 내지 500 중량%, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 100 중량%의 범위인 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 BDO가 수용액 내에서, 상기 용액의 중량을 기준으로 1 중량% 내지 70 중량% 범위의 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화가 촉매의 존재 하에 수행되며,

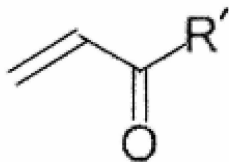
상기 촉매의 활성상이 팔라듐, 및 팔라듐과 백금의 혼합물로부터 선택되며,

상기 촉매의 알칼리 부위 지지체가 하이드록시아파타이트 및 하이드로탈사이트로부터 선택되고,

상기 화합물 (I)이 비닐 케토 알코올(CALV)인 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 10**

하기 식 (II)의 하나 이상의 화합물 또는 이의 염의 합성 방법:

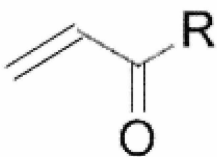


식 (II)

상기 식 (II)에서,

R'는 COOR1 기 또는 CH2OR2 기를 나타내며, R1 및 R2는 동일하거나 또는 서로 다르며, 1개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬기 및 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 사이클로알킬기로부터 선택되는 기를 나타내고,

부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)을 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 촉매의 존재 하에 산화 처리하여, 하기 식 (I)의 화합물을 수득하고, 상기 촉매는 팔라듐, 금, 은, 백금, 로듐, 오스뮴, 루테튬 및 이리듐으로부터 선택되는 하나 이상의 귀금속을 기반으로 하는 활성상, 및 알칼리 부위를 함유하는 지지체를 포함하며,



식 (I)

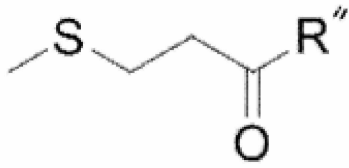
상기 식 (I)에서,

R은 COOH, CH2OH 또는 CHO 기를 나타내고,

식 (I)의 화합물에 에스테르화 또는 에테르화를 수행하여, 식 (II)의 화합물을 수득하는 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 11**

하기 식 (III)의 하나 이상의 화합물 또는 이의 염의 합성 방법:

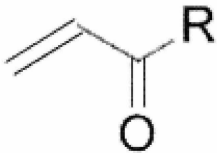


식 (III)

상기 식 (III)에서,

R''는 COOH, COOR1, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OR2 또는 CHO 기를 나타내며, R1 및 R2는 동일하거나 또는 서로 다르며, 1개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬기 및 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 사이클로알킬기로부터 선택되는 기를 나타내고,

부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)을 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 촉매의 존재 하에 산화 처리하여, 하기 식 (I)의 하나 이상의 화합물 또는 이들의 염을 수득하고,

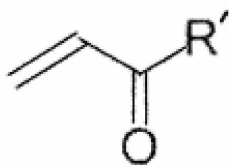


식 (I)

상기 식 (I)에서,

R은 COOH, CH<sub>2</sub>OH 또는 CHO 기를 나타내며,

R''가 COOR1 또는 CH<sub>2</sub>OR2 기를 나타내는 경우, 식 (I)의 화합물의 에스테르화 또는 에테르화를 수행하여, 하기 식 (II)의 하나 이상의 화합물 또는 이의 염을 수득하고,



식 (II)

상기 식 (II)에서,

R'는 COOR1 기 또는 CH<sub>2</sub>OR2 기를 나타내며, R1 및 R2는 동일하거나 또는 서로 다르며, 1개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬기 및 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 사이클로알킬기로부터 선택되는 기를 나타내고,

상기 화합물 (I), 상기 화합물 (II) 또는 이들의 염을 메틸 머캡탄과 반응시켜, 상기 화합물 (III) 또는 이의 염을 적어도 수득하는 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 산화가 제9항에 따른 방법으로 수행되고,

상기 화합물 (III)이 1-하이드록시-4-메틸티오부탄-2-온인 것을 특징으로 하는, 합성 방법.

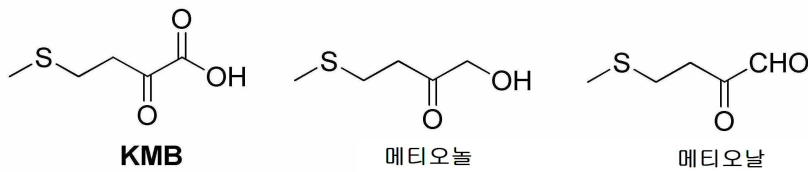
**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)의 촉매적 산화, 및 메티오닌의 생체이용가능한 화합물의 제조를 위한 이러한 반응의 적용에 관한 것이며, 이는 본 발명에 따라 동물 영양(animal nutrition)에 사용될 수 있다.

**배경 기술**

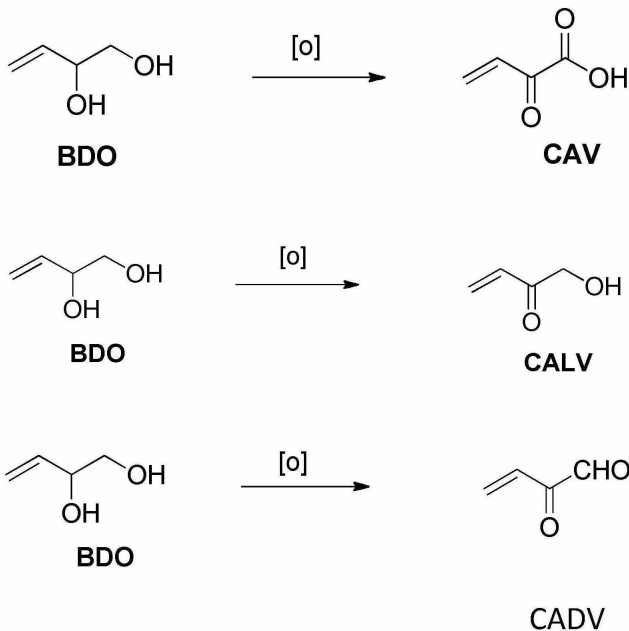
[0002] 이들 화합물은 2-옥소-4-메틸티오부탄산(이하 KMB로 지칭됨), 4-메틸티오-2-옥소-부탄올(이하 메티오놀로 지칭됨), 2-옥소-4-메틸티오부타날(이하 메티오날로 지칭됨)뿐만 아니라 이들의 염 및 에스테르이고, 하기 구조들에 상응한다.



[0003] 본 발명은 부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)의 촉매적 산화, 및 메티오닌의 생체이용가능한 화합물의 제조를 위한 이러한 반응의 적용에 관한 것이며, 이는 본 발명에 따라 동물 영양(animal nutrition)에 사용될 수 있다.

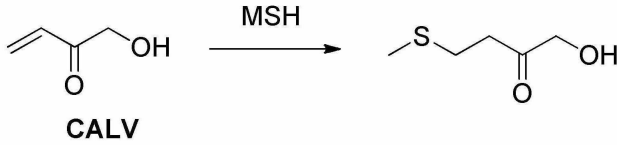
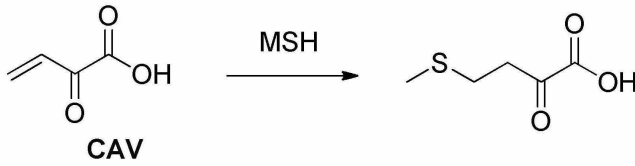
[0004] 저자들은, BDO의 양호한 전환 효율을 수득하면서도 반응의 선택성을 더 개선하기 위해, 반응 횟수를 제한할 수 있는 조건 하에 2단계에서 상기 화합물의 제조 공정을 개발하였다.

[0005] 제1 단계는 하기 반응식에 따라 비닐 케토산, 2-옥소-부트-3-에노산(enoic acid)(CAV), 비닐 케토 알코올, 하이드록시부트-3-엔-2-온(CALV) 및 비닐 케토 알데하이드, 2-옥소-부트-3-엔-1-알(CADV)로의 BDO의 산화를 수반한다:



[0006] 제2 단계는 하기 반응식에 따라 상기 케토산, 케토알코올 및 케토알데하이드로의 메틸 머캅탄의 첨가로 이루어진다:

[0007] 제2 단계는 하기 반응식에 따라 상기 케토산, 케토알코올 및 케토알데하이드로의 메틸 머캅탄의 첨가로 이루어진다:



[0008]

**발명의 내용**

[0009]

본 발명의 제1 측면에 따르면, 본 발명은 촉매의 존재 하에 수행되는 BDO의 산화에 관한 것이며, 상기 촉매는 팔라듐, 금, 은, 백금, 로듐, 오스뮴, 루테튬 및 이리듐으로부터 선택되는 하나 이상의 귀금속을 기반으로 하는 활성상, 및 알칼리 부위를 함유하는 지지체를 포함한다. 본 발명의 변형형태에 따르면, 활성상은 팔라듐을 기반으로 한다. 활성상이 팔라듐을 기반으로 하는 경우, 상기 활성상은 팔라듐으로 이루어질 수 있으며; 상기 활성상은 또한, 팔라듐 및 하나 이상의 귀금속(들)으로 이루어질 수 있다.

[0010]

BDO의 전환 효율 및 이의 산화 선택성 외에도, 본 발명의 공정은 반응 매질의 pH의 임의의 조정을 생략하고, 따라서 반응 매질에의 염기의 첨가를 피할 수 있다. 중화될 필요가 있는 염의 형성을 초래하고 원치않는 식염수 수성 배출물을 발생시키는 소듐 하이드록사이드의 존재 하에 실시되는 공지된 공정들과 비교하여, 본 발명의 공정은 염을 발생시키지 않으며, 따라서 후속적인 처리 단계에 의존하지 않는다.

[0011]

본 발명을 추가로 상세하게 기재하기에 앞서, 문맥에서 사용되는 소정의 용어들을 하기에서 정의한다.

[0012]

알칼리 부위를 함유하는 지지체라는 용어는 본 발명에 따라, 전자적 과잉(electronic surplus)을 제시하는 표면 부위를 함유하는 지지체를 의미하며; 예로서, 이들 부위는 하이드록실 이온,  $O^{2-}$  이온과 같은 이온으로 구성되거나 이러한 이온이 풍부하게 존재하며; 바람직하게는 이는 하이드로탈사이트(HT) 및 하이드록시아파타이트(HAP)로부터 선택된다. 이는 또한, 종래의 지지체 또는 알칼리 지지체로부터 선택될 수 있으며, 이후 이들은 알칼리 성으로 되거나 또는 더 알칼리성으로 되기 위해 변형된다. 이들 변형은 특히, 지지체의 소정의 이온을 대체하거나, 알칼리 기를 지지체 상에 부착하거나 또는 당업자에게 알려진 임의의 다른 변형으로 이루어진다. 예로서, HP는 하기와 같이 «하이드로탈사이트-유사»(HT1c)로 지칭되는 화합물로 변형될 수 있다: HP는 정확한 식  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ 에 상응하고, 양이온성 브루사이트[ $Mg(OH)_2$ ] 층들로 이루어지며, 이들 층 사이에 중성 물질을 초래하는 음이온성 화합물이 존재한다.  $Mg^{2+}$  이온 및  $Al^{3+}$  이온을 대체하기 위해 브루사이트 층 내에서 동형 치환(isomorphic substitution)을 수행하는 것이 가능하다. 양이온성 층 및/또는 음이온성 층에서의 이온 교환은 특히 Mg/Al 비율의 변화를 유도하며, 지지체의 염기성을 조절할 수 있다. 그 결과, «하이드로탈사이트-유사»(HT1c) 화합물은 화학식  $[M(II)_{1-x}M'(III)_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-}_{x/n})_x \cdot nH_2O$ 를 가지며, 여기서, A는 음이온이고, M/M'는 금속 양이온이다.

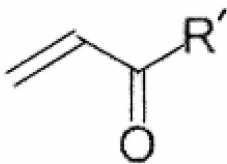
[0013]

본 발명에 따른 지지체의 알칼리 특징은 전자쌍을 제공하거나 또는 양성자를 수용하는 능력을 특징으로 한다. 알칼리 지지체의 이러한 개념은 당업자의 일반적인 지식에 속한다. 이는 심지어 문헌에서 광범위하게 기재된 종래의 기술들에 의존할 수 있다. 특히, 산 프로브 분자(아세틸렌, 메탄올,  $CO_2$ , 프로핀, ...)의 흡착 후 적의

선 진동 분광학(infrared vibrational spectroscopy)에 의해, CO<sub>2</sub>의 열적 탈착법(thermal desorption)에 의해, CO<sub>2</sub> 열량 측정법에 의해, 모델 반응(2-메틸-3-부틴-2-올(MBOH)의 전환...)에 의해, 표면 알칼리 부위를 특징화하기 위한 기술이 주목받을 수 있다.

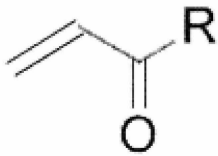
- [0014] 본 발명의 지지체는, 촉매의 활성상이 증착될 수 있는 임의의 모양, 특히 임의의 기하학적 모양을 가질 수 있다. 상기 지지체는 다공성일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 방법의 임의의 하나의 방법에 따라 수득되는 화합물의 염은 바람직하게는, 구리, 칼슘, 망간 및 아연 염이다.
- [0016] 본 발명의 다른 측면에서, 바람직한 변이체도 이하에 기재된다. 당연하게도, 본 발명의 범위 내에서, 제시된 특징들은 단독으로 또는 조합하여 고려될 수 있다.
- [0017] 전술한 바와 같이, 활성상은 귀금속 또는 귀금속들의 혼합물로 이루어진다. 바람직하게는, 귀금속은 팔라듐이며, 또한 또 다른 귀금속, 유리하게는 백금 및 금으로부터 선택되는 귀금속과의 혼합물로 존재할 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 촉매의 활성상 함량은 유리하게는, 산화 형태의 지지체의 중량을 기준으로 활성상을 구성하는 하나 이상의 금속(들)의 0.005 중량% 내지 50 중량%의 범위이다.
- [0019] 본 지지체는 하이드로탈사이트(HT), 브루사이트(brucite), 하이드록시아파타이트 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, 트리칼슘 포스페이트 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 칼슘 하이드로겐포스페이트 CaHPO<sub>4</sub>(0-2)H<sub>2</sub>O, 칼슘 다이포스페이트 Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 옥타칼슘 포스페이트 Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>.5H<sub>2</sub>O, 테트라칼슘 포스페이트 Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 비정질 칼슘 포스페이트 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, 옥사이드, 하이드록사이드, 카르보네이트, 비카르보네이트, 포스페이트, 다이포스페이트 및 칼슘 하이드로겐포스페이트, 세슘, 리튬, 루비듐, 스트론튬, 포타슘, 마그네슘, 바륨, 세륨, 란타넘, 알루미늄, 아연 및/또는 구리 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0020] 유리하게는, 본 지지체는 하기 식 A, B 및 C에 상응하는 화합물들, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다:
- [0021] 식 (A), M<sub>a</sub>[Al<sub>(1-b)</sub>La<sub>b</sub>]A<sup>z-</sup>]<sub>c</sub>
- [0022] 상기 식 (A)에서,
- [0023] M은 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ra<sup>2+</sup> 및 이들이 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며,
- [0024] A<sup>z-</sup>는 카르보네이트(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 여기서, 전하 «z»는 Z=2로 주어짐), 옥사이드(O<sup>2-</sup>, 여기서 z=2), 하이드록사이드(OH<sup>-</sup>, 여기서 z=1) 및 비카르보네이트(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 여기서 z=1), 또는 2가 음이온 및 1가 음이온과 서로 다른 A<sup>z'-</sup> 및 A<sup>z''-</sup> 음이온들의 혼합물(A<sup>z'-</sup><sub>x</sub>A<sup>z''-</sup><sub>y</sub>)로부터 선택되는 1가 음이온 또는 2가 음이온이며, 여기서, A<sup>z-</sup>는 A<sup>z'-</sup><sub>x</sub>A<sup>z''-</sup><sub>y</sub>이며, 전하 z는 z=x(z')+y(z'')로 주어지고, x+y=1이며,
- [0025] a는 0.01 내지 0.4의 범위이며,
- [0026] b는 0.0011 내지 0.11의 범위이며,
- [0027] c=(2a/z)+[3(1-b)/z]+(3b/z)이고,
- [0028] 식 (B) : (M<sub>d</sub>M'<sub>e</sub>M''<sub>f</sub>M'''<sub>g</sub>)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)
- [0029] 상기 식 (B)에서,
- [0030] M은 Mg<sup>2+</sup>이며; M'는 Ca<sup>2+</sup>이며; M''는 Sr<sup>2+</sup>이고; M'''는 Ba<sup>2+</sup>이며,
- [0031] d는 0 내지 1의 범위이며,
- [0032] e는 0 내지 0.5의 범위이며,
- [0033] f는 0 내지 1의 범위이며,
- [0034] g는 0 내지 1의 범위이며,

- [0035]  $d+e+f+g=1$ 이고,
- [0036] 식 (C)  $(M_dM'_eM''_fM'''_g)(PO_4)_2$
- [0037] 상기 식 (C)에서,
- [0038]  $M$ 은  $Mg^{2+}$ 이며;  $M'$ 는  $Ca^{2+}$ 이며;  $M''$ 는  $Sr^{2+}$ 이고;  $M'''$ 는  $Ba^{2+}$ 이며,
- [0039]  $d$ 는 0 내지 1의 범위이며,
- [0040]  $e$ 는 0 내지 1의 범위이며,
- [0041]  $f$ 는 0 내지 1의 범위이며,
- [0042]  $g$ 는 0 내지 1의 범위이고,
- [0043]  $d+e+f+g=1$ 이다.
- [0044] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 촉매는 활성상 및 지지체 외에도, 촉진제를 포함한다. 상기 촉진제는 바람직하게는 비스무트, 납, 안티몬, 주석, 니오븀, 텔루륨, 인듐, 갈륨, 아연, 구리, 니켈, 코발트, 은, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 세륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 티타늄 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0045] 본 발명의 다른 측면에 따르면, BDO의 산화의 촉매적 조건은 상기 케토산, 케토알코올 및 케토알데하이드 중 하나를 주로 수득할 수 있거나, 또는 심지어 이들 3개 중 오로지 하나만 수득할 수 있게 한다.
- [0046] 따라서, 본 발명의 일 구현예에서, 화합물 (I)은 비닐 케토산(CAV)이다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 산화는 촉매의 존재 하에 수행되며, 상기 촉매의 활성상은 팔라듐, 및 팔라듐과 백금의 혼합물로부터 선택되며, 알칼리 부위 지지체는 하이드록시아파타이트 및 하이드로탈사이트로부터 선택되고, 화합물 (I)은 비닐 케토-알코올(CALV)이다.
- [0048] 본 발명의 보다 다른 구현예에서, 화합물 (I)은 비닐 케토-알데하이드(CADV)이다.
- [0049] 본 발명은 또한, 상기 정의된 바와 같은 합성 공정의 적용에 관한 것이다.
- [0050] 따라서, 본 발명은 하기 식 (II)의 하나 이상의 화합물 또는 이의 염의 합성에 관한 것이며,



식 (II)

- [0051]
- [0052] 상기 식 (II)에서,
- [0053]  $R'$ 는  $COOR_1$  기 또는  $CH_2OR_2$  기를 나타내며,  $R_1$  및  $R_2$ 는 동일하거나 또는 서로 다르며, 1개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬기 및 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 사이클로알킬기로부터 선택되는 기를 나타내며, 상기 합성에서,
- [0054] 부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)을 상기 정의된 조건들 중 임의의 하나의 조건에서 촉매의 존재 하에 산화 처리하여, 하기 식 (I)의 화합물을 수득하고, 상기 촉매는 팔라듐, 금, 은, 백금, 로듐, 오스뮴, 루테튬 및 이리듐으로부터 선택되는 하나 이상의 귀금속을 기반으로 하는 활성상, 및 알칼리 부위를 함유하는 지지체를 포함하며,



식 (I)

[0055]

[0056]

상기 식 (I)에서,

[0057]

R은 COOH, CH<sub>2</sub>OH 또는 CHO 기를 나타내고,

[0058]

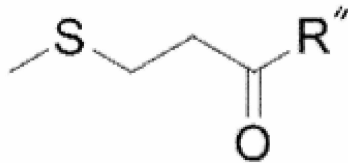
식 (I)의 화합물에 에스테르화 또는 에테르화를 수행하여, 식 (II)의 화합물을 수득한다.

[0059]

따라서, 이러한 합성은 식 (I)의 화합물의 에스테르 및 알콕실화된 유도체에의 접근을 제공하며, 이들은 또한, 관심 메티오닌의 생체이용가능한 화합물의 전구체이다.

[0060]

본 발명은 또한, 하기 식 (III)의 하나 이상의 화합물 또는 이의 염의 합성 방법에 관한 것이며,



식 (III)

[0061]

[0062]

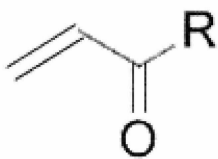
상기 식 (III)에서,

[0063]

R''는 COOH, COOR<sub>1</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OR<sub>2</sub> 또는 CHO 기를 나타내며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 또는 서로 다르며, 1개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬기 및 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 사이클로알킬기로부터 선택되는 기를 나타내며, 상기 합성에서,

[0064]

부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)을 상기 기재된 방법에 따라 촉매의 존재 하에 산화 처리하여, 하기 식 (I)의 하나 이상의 화합물 또는 이의 염을 수득하고,



식 (I)

[0065]

[0066]

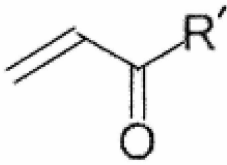
상기 식 (I)에서,

[0067]

R은 COOH, CH<sub>2</sub>OH 또는 CHO 기를 나타내며,

[0068]

R''가 COOR<sub>1</sub> 또는 CH<sub>2</sub>OR<sub>2</sub> 기를 나타내는 경우, 식 (I)의 화합물의 에스테르화 또는 에테르화를 수행하여, 하기 식 (II)의 하나 이상의 화합물 또는 이의 염을 수득하고,



식 (II)

[0069]

[0070]

[0071]

[0072]

상기 식 (II)에서,

R'는 COOR<sub>1</sub> 기 또는 CH<sub>2</sub>OR<sub>2</sub> 기를 나타내며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하거나 또는 서로 다르며, 1개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 알킬기 및 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 사이클로알킬기로부터 선택되는 기를 나타낸다.

또한, 상기 화합물 (I) 또는 상기 화합물 (II) 또는 이들의 염을 메틸 머캅탄과 반응시켜, 적어도 상기 화합물 (III) 또는 이의 염을 수득한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0073]

메틸 머캅탄의 첨가는 당업자에게 잘 알려진 조건 하에 수행된다. 이는 용매 및 균질한 염기 촉매의 부재 또는 존재 하에 수행될 수 있다.

[0074]

본 방법의 변형형태에 따르면, 산화는 CAV를 수득할 수 있는 조건 하에 수행되고, 화합물 (III)은 2-옥소-4-메틸티오부티르산이다.

[0075]

본 방법의 또 다른 변형형태에 따르면, 산화는 CALV를 수득할 수 있는 조건 하에 수행되고, 화합물 (III)은 1-하이드록시-4-메틸티오부탄-2-온이다.

[0076]

본 방법의 보다 다른 변형형태에 따르면, 산화는 CADV를 수득할 수 있는 조건 하에 수행되고, 화합물 (III)은 2-옥소-4-메틸티오부타날이다.

[0077]

본 발명에 따른 BDO의 산화는 하기에서 보다 상세히 기재된다.

[0078]

BDO는 액체 형태, 정제된 상태 또는 비정제된 상태, 또는 심지어 원료 수용액 형태, 즉 예를 들어 이의 제조로부터 덜 순수한 형태로 존재할 수 있다. 본 발명의 일 변형형태에 따르면, BDO는 용액의 중량을 기준으로 1 중량% 내지 70 중량% 범위의 농도의 수용액이다.

[0079]

BDO는, 에폭사이드 관능기, 유리하게는 산-촉매화된 수성 매질에서의 에폭사이드 관능기의 화학적 개환에 의해 BDO (II)로 전환되는 3,4-에폭시-1-부텐으로의 상기 부타디엔의 모노에폭시화에 의해, 부타디엔으로부터 수득될 수 있다.

[0080]

이의 형태와는 상관없이, 다이올은 2-옥소-부트-3-에노산(CAV), 하이드록시부트-3-엔-2-온(CALV) 또는 2-옥소부트-3-엔-1-알(CADV)로의 촉매적 산화 반응에 직접 사용될 수 있다. 유리하게는, 상기 에폭사이드의 개환으로부터 생성되는 수용액이 BDO의 산화 단계에 직접 참여할 것이다.

[0081]

귀금속-기반 BDO 산화 촉매는 비스무트, 납, 안티몬, 주석, 니오븀, 텔루륨, 인듐, 갈륨, 아연, 구리, 니켈, 코발트, 금, 은, 텅스텐, 몰리브덴, 레늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 촉진제를 포함할 수 있다.

[0082]

촉진제 함량은 옥사이드 형태의 지지체의 중량을 기준으로, 0.005 중량% 내지 500 중량%, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 100 중량%에 포함된다. 촉매적 지지체 상으로의 촉진제의 증착은 유리하게는, 함침에 의해 수행된다.

[0083]

촉매 제조는, 촉매 지지체, 및 하나 이상의 귀금속(들) 혼합물을 함유하는 용액을 교반 하에 적어도 수초 내지 수시간, 일반적으로 2시간 내지 16시간의 기간 동안 유지시킴으로써 함침에 의해 수행된다. 그런 다음, 촉매를 건조하고, 선택적으로 촉진제 용액에 함침시킨다. 이러한 작업 후, 촉매의 선택적인 하소(calcinatation) 단계를 수행하며, 이러한 하소 단계를 20°C 내지 800°C 범위의 온도에서 정류 공기(static air) 하에 수행한다. 촉매의 환원을 20°C 내지 400°C 범위의 온도에서 포르몰, 소듐 포르메이트, 소듐 보로하이드라이드, 수소, 하이포

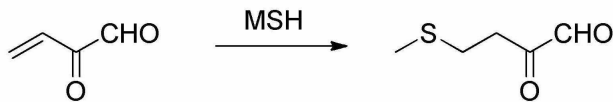
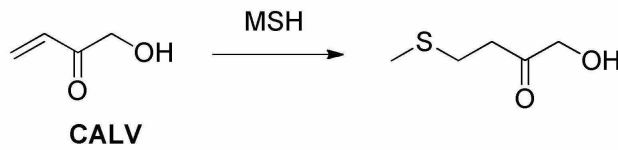
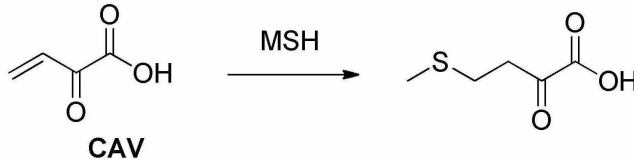
아인산, 하이드라진, 글루코스 또는 다른 환원 당 유형의 화학적 환원제를 사용하여 수행할 수 있다.

- [0084] 촉매의 대안적인 제조는, 촉진제의 제1 함침 단계 및 후속해서 하나 이상의 귀금속(들)의 제2 함침 단계에 의해 수행된다. 그런 다음, 촉매의 환원이 수행된다.
- [0085] 촉매의 또 다른 대안적인 제조는, 하나 이상의 귀금속(들) 및 촉진제의 단일 함침 단계에서의 제조이다. 그런 다음, 촉매의 환원이 수행된다.
- [0086] 본 발명에 따른 BDO의 산화의 반응 조건은 하기에서 더 상세히 기재되며, 하기 실시예에 예시되어 있다:
- [0087] BDO 수용액을 교반 장치가 구비된 반응기에 도입하며, BDO의 농도는 바람직하게는 1 중량% 내지 70 중량%이다. 다이올 농도의 하한은 본 공정의 비용 효과에 의해 지시되고, 다이올 농도의 상한은 고려되는 매질에서의 산소의 용해도, 및 반응 동안 형성되는 유도체의 결정화 위험도를 고려한다;
- [0088] - 촉매, 바람직하게는 상기 기재된 바와 같이 지지되고 활성화된 촉매의 양이 이 용액에 분산된다;
- [0089] - 산화 반응은 공기와 같은 산소-함유 기체의 스위핑(sweeping)의 동시적인 제공에 의해 개시된다.
- [0090] 반응 온도는 일반적으로, 10°C 내지 95°C, 바람직하게는 20°C 내지 95°C, 또는 심지어 25°C 내지 70°C의 범위이며, 반응 시간은 20분 내지 15시간이다.
- [0091] 본 발명에 따른 방법은 90%를 초과하는 매우 흥미로운 선택성에 도달할 수 있게 한다. 이들 성능은 본 발명에 따라 실시되는 산화 촉매의 재생 및/또는 재활성화의 중요한 횟수에 의해 변하지 않는다. 사용된 촉매는 상당한 수명을 가지고 있으며, 새로운 촉진제 충전의 증착에 의해 인 시추에서 쉽게 재생되거나, 또는 비활성화된 촉매의 인 시추 환원에 의해 쉽게 재생된다.
- [0092] 이러한 제1 산화 단계는 유리하게는, 수성 용매에서 실시된다. 유기 용매 또는 유기 용매들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 하이드로-유기 매질 또한, 유리한 것으로 입증될 수 있다.
- [0093] BDO의 산화 반응이 수행되는 매질을 구성하는 유기 용매는 작동 조건 하에 불활성인 상기 디올(BDO)의 적어도 부분적인 임의의 용매, 특히 하나 이상의 용매(들)는 유리하게는 지방족, 지환족 탄화수소 또는 방향족 탄화수소, 특히
  - [0094] - 지방족 카르복실산의 알킬 에스테르 또는 알케닐 에스테르; 지방족, 방향족 또는 환형 에테르; 지방족, 지환족 또는 방향족 니트릴; 지방족, 지환족 또는 방향족 케톤. 비제한적인 예로, 언급될 수 있다:
  - [0095] - 탄화수소, 예컨대 n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, 벤젠, 스티렌, 에틸벤젠, 톨루엔, 메탁실렌, 이소프로필벤젠, 사이클로헥산, 메틸-4-펜텐-2;
  - [0096] - 에스테르, 예컨대 에틸 포르메이트, 부틸 포르메이트, 이소부틸 포르메이트, 에틸 아세테이트, 알릴 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 헥실 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 비닐 프로피오네이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 부티레이트, 메틸 이소부티레이트; 메틸 부티레이트;
  - [0097] - 에테르, 예컨대 cis-에톡시-1-부텐-1, trans-에톡시-1-부텐-1, 다이부틸 옥사이드, 이소프로폭시-1-부탄, 다이메톡시-1,1-에탄, 다이에톡시-1,1-에탄, 다이메톡시-1,1-프로판, 에톡시-1-부탄, 다이이소프로필 옥사이드, 에톡시-1-헥산, 에톡시-2-프로판, 메톡시-1-부타다이엔1,3, 비닐 및 부틸 에테르, 푸란, 다이메틸-2,5-푸란;
  - [0098] - 니트릴, 예컨대 부티로니트릴, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 프로피오니트릴, 테트라하이드로벤조니트릴;
  - [0099] - 케톤, 예컨대 사이클로펜타논, 다이프로필케톤, 헵타논, 메틸이소프로필케톤, 메틸-5-헥사논-2, 펜타논-2, 메틸-4-펜텐-3-온
- [0100] 으로부터 선택된다.
- [0101] 산화 반응을 개시하는 데 사용되는 산소는 산소 분자, 공기, 산소-농화된 공기, 산소-결핍된 공기, 또는 산소와 불활성 기체의 임의의 다른 혼합물일 수 있다.
- [0102] 반응이 수행되는 총 압력은 대기압 초과, 대기압 또는 대기압 미만일 수 있으며; 상기 총 압력은 일반적으로 0.5 bar 내지 10 bar의 범위이다. 산소 분압은 바람직하게는 0.05 bar 내지 5 bar의 범위이다. BDO의 산화는 반응이 수행되는 장비 내에서 일정한 압력을 유지시킴으로써, 또는 산소 또는 산소-함유 기체를 순환시킴으로써 수행될 수 있거나, 또는 심지어 산소 또는 산소-함유 기체를 반응 혼합물 내에 버블링시킴으로써 수행될 수 있다.

[0103] 본 발명에 따른 방법이 실시되는 장치는 당연히도 상기 방법에 특이적이지 않을 수 있다.

[0104] 본 발명의 화합물 (I)을 메틸 머캅탄을 사용하여 축합시켜 본 발명에 따른 화합물 (II)를 수득하는 단계는 하기에 상세히 기재되어 있다.

[0105] 이 단계에 따르면, 기체 형태 또는 액체 형태의 메틸 머캅탄(MeSH) 1몰 및 이미 제조한 CAV 1몰 또는 CALV 1몰 또는 CADV 1몰을 하기 반응식에 따라 축합시킨다:



[0106]

[0107] 본 발명의 분야는 KMB, 메티오놀, 메티오날 및 이들의 혼합물을 최종 생성물 또는 중간 산물로서 제조하는 것이다. 많은 측면에서, 티올의 반응성은 알코올의 반응성과 유사하다. 이들은 실시되는 촉매적 조건에 따라, 모노-헵티오아세탈을 초래하는 1,2 위치에서 또는 3-알킬티오프로피온알데하이드를 초래하는 1,4 위치에서  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화된 알데하이드,  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화된케톤 및  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화된 산에 첨가될 수 있다. 구조적 유사성에 의해, 비닐 케토산은 활성화된 올레핀의 범주에 완전히 속한다.

[0108]  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화된 카르보닐 유도체 상의 위치 4에서 티올을 선택적으로 그리고 효율적으로 첨가하기 위해 2개의 촉매적 방식들이 통상적으로 권고된다. 제1 방식은 염기-촉매화된 이온 첨가이다. 제2 방식은 아조 화합물 또는 퍼옥사이드 화합물에 의해 개시되는 라디칼 첨가이다. 그러나, 이러한 개시 방식은 일반적으로, 대부분 종종 바람직하지 못한 중합체를 초래한다.

[0109]  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화된 케톤 상의 티올의 미카엘 유형(Michael type) 1,4 첨가가 바람직하게 사용된다.

[0110] 염화되거나(salified) 또는 염화되지 않은 KMB, 메티오놀, 메티오날을 포함하는 출발 원료는 BDO의 산화 동안 공동-생성되는 불순물을 제거할 수 있는 제1 처리를 받을 수 있다. 이러한 원료는 또한, 탈기 처리될 수 있다. 미반응 다이올에 상응하는 과량의 BDO는 유리하게는, 산화 단계에서 예를 들어 증류 또는 추출에 의해 재생될 수 있다. CAV, CALV 또는 CADV의 수용액은 가능하게는, 농축을 받은 후, 기체 또는 액체 메틸 머캅탄과 접촉될 수 있다. 그런 다음, 이러한 수용액은 기체 또는 액체 메틸 머캅탄과 접촉되어, KMB, 메티오놀 또는 메티오날이 수득된다.

[0111] 이러한 단계는 가능하게는, 촉매, 또는 알칼리 촉매들의 혼합물의 존재 하에 수행될 수 있다. 적합한 알칼리 촉매는 예를 들어, 지방족 아민, 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 이소프로필아민, 트리알릴아민; 방향족 아민, 예컨대 아닐린, 벤질아민, 피리딘; 헥사메틸렌테트라민, 트리에틸아민, 다이이소프로필에틸아민, 다이아자비사이클로[2,2,2]옥탄, N,N-다이메틸벤질아민, N-메틸다이페닐아민, N-에틸-3,3'-다이페닐다이프로필아민, N-알킬모르폴린, 예컨대 N-메틸모르폴린 또는 심지어 트리톤(triton) B이다. 이들 아민은 가능하게는 유기산 또는 무기산과 조합되며; 상기 산은 바람직하게는 포름산, 아세트산, 프로판산, 부탄산, 인산 및 황산으로부터 선택된다.

[0112] 메틸 머캅탄의 첨가는 유리하게는 산-염기 촉매화되며, 예를 들어 유기산 또는 무기산과 유기 염기 또는 무기

염기의 조합으로 이루어진 촉매에 의해 촉매화된다. 아세트산이 바람직하게 사용된다.

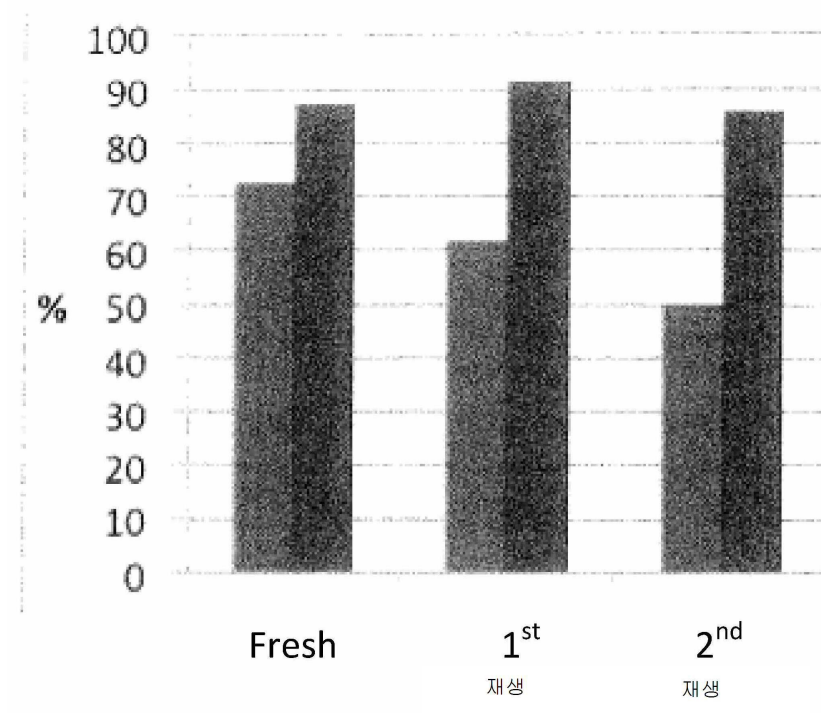
- [0113] 산업용 규모에서, 액체 메틸 머캅탄 또는 기체 메틸 머캅탄이, 수용액, 이전에 농축되거나 또는 농축되지 않은, 탈기되거나 또는 탈기되지 않은 KMB, 메티오놀 또는 메티오날을 함유하는 반응기 내로 보내진다(channelled).
- [0114] CAV, CALV, CADV 및 메틸 머캅탄 사이의 축합은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 이들은 화학양론적 비를 고려함으로써, 동시에 또는 교대로 도입된다. 그러나, 연속되는 반응에 따라 부족한 메틸 머캅탄 또는 과량의 메틸 머캅탄에서의 작업을 고려하는 것이 가능하다.
- [0115] 상기 반응은 기체/액체 반응기에서 화합물 (I)의 수용액과 기체 메틸 머캅탄 사이에서의 연속적인 도입에 의해 수행될 수 있다. 이러한 경우, 메틸 머캅탄은 동류(co-flow) 또는 역류 첨가될 것이다. 대안적으로, 상기 반응은 하나 이상의 불포화된 유도체(들)의 수용액 및 액체 메틸 머캅탄을 회분식 반응기 또는 피스톤 반응기에 연속적으로 도입함으로써 수행될 수 있다. 반응 온도는 80°C를 넘어서는 안 된다.
- [0116] 불포화된 유도체와 메틸 머캅탄 사이의 축합 촉매는 일반적으로, 몇몇 기준들에 따라 선택된다:
- [0117] - 2-옥소-부트-3-에노산(CAV), 하이드록시부트-3-엔-2-온(CALV) 또는 2-옥소-부트-3-엔-1-알(CADV)로의 전환 및 수율;
- [0118] - 반응 카이네틱스;
- [0119] - 요망되는 생성물의 합성 동안 및 저장 동안 기생 중합(parasitic polymerization)으로 인해 생성되는 고분자량 화학종인 바람직하지 못한 불순물에 대한 선택성 및 공동생성 경향;
- [0120] - 생성물의 장기간 저장 동안 상기 생성물을 안정화시키는 능력.
- [0121] 본 발명에 따른 방법이 실시되는 장비는 상기 방법에 특이적이지 않다.
- [0122] 본 발명이 나타내는 하기 실시예 및 도면은 본 발명에 따른 촉매의 합성 및 산화 공정에서의 이의 실시를 예시한다.
- [0123] **실시예**
- [0124] **실시예 1: 본 발명에 따른 방법을 실시하기 위한 산화 촉매의 제조**
- [0125] 하기 제조에서, 활성상 함량은, 옥사이드 형태의 지지체의 중량을 기준으로, 상기 활성상을 이루는 하나 이상의 금속의 중량으로 표현된다.
- [0126] 2%Pd/HAP (촉매 4)의 제조
- [0127] 문헌[K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126 (34):10657-10666]에 기재된 바와 같이, 주위 온도에서 격렬한 교반 하에, 20 mg의 Pd를 함유하는 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 수용액 4 mL에 하이드록시아파타이트(HAP, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) 0.98 g을 첨가하였다.
- [0128] 2%PdPt/HAP 50-50 (촉매 5)의 제조
- [0129] 10 mg의 Pd 및 10 mg의 Pt를 함유하는 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>의 수용액 4 mL로 출발하는 점을 제외하고는, 촉매 4의 제조 절차를 이용하였다.
- [0130] 4%Pd1%Pt/HAP (촉매 8)의 제조
- [0131] 주위 온도에서, 10 mg의 Pt 및 40 mg의 Pd를 함유하는 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 및 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>의 수용액 10 mL에 0.95 g의 HAP를 첨가하였다. 상기 용액을 40°C에서 2시간 동안 교반한 다음, 증발 건조하였다. 생성된 고체를 분쇄하고, 400°C에서 3시간 동안 하소하였다.
- [0132] 5%Pd/HAP (촉매 9)의 제조
- [0133] 50 mg의 Pd를 함유하는 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>의 수용액 10 mL로 출발하고 0.95 g의 HAP를 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 4의 제조 절차를 이용하였다.
- [0134] 2%Pd/HAP (촉매 10)의 제조

- [0135] 100 mg의 Pd를 함유하는 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>의 수용액 20 mL로 출발하고 4.90 g의 HAP를 사용하는 점을 제외하고, 촉매 8의 제조 절차를 이용하였다.
- [0136] 4%Pd1%Pt/HT (촉매 11)의 제조
- [0137] 문헌[N. K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green Chem.* (2011) 13:824-827]에 기재된 바와 같이, 0.95 g의 Mg-Al 하이드로탈사이트(HT, Mg/Al = 5)를 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 8의 제조 절차를 이용하였다.
- [0138] 하소 없이 2%Pd/HAP (촉매 12)의 제조
- [0139] 증발 후에, 하소 대신, 촉매를 70°C 오븐에서 3일 동안 건조하는 점을 제외하고는, 촉매 8의 제조 절차를 이용하였다.
- [0140] **실시예 2: 본 발명에 따른 실시예 1의 촉매를 사용한 부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)의 산화**
- [0141] 촉매 4를 사용한 BDO의 산화
- [0142] 촉매 4(30 mg)를 유리 튜브 내에 도입하고, 3 진공/산소 사이클을 통해 산소 하에 놓은 다음, 수(water) 중 BDO 용액(0.1 M, 3 mL)을 도입하였다. 혼합물을 50°C에서 O<sub>2</sub>(1 atm) 하에 5시간 동안 교반하였다(600 rpm). 주위 온도까지 되돌린 후, 촉매를 여과에 의해 분리하고, 용액을 HPLC(IR 검출기 및 UV 검출기) 및 GC/GC-MS에 의해 분석하여, 생성물의 전환율 및 선택성을 확인하였다.
- [0143] BDO의 전환율은 73%이다. CALV에 대한 선택성은 87%이다.
- [0144] 촉매 5를 사용한 BDO의 산화
- [0145] 촉매 5(30 mg)를 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 4의 시험 절차를 반복하였다.
- [0146] BDO의 전환율은 55%이다. CALV에 대한 선택성은 89%이다.
- [0147] 촉매 5(1 M BDO 용액)를 사용한 BDO의 산화
- [0148] 촉매 5 및 0.1 M BDO 용액(3 mL)을 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 1의 시험 절차를 반복하였다.
- [0149] BDO의 전환율은 28%이다. CALV에 대한 선택성은 59%이다.
- [0150] 촉매 8을 사용한 BDO의 산화
- [0151] 촉매 8(30 mg)을 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 4의 시험 절차를 반복하였다.
- [0152] BDO의 전환율은 92%이다. CALV에 대한 선택성은 85%이다.
- [0153] 촉매 9를 사용한 BDO의 산화
- [0154] 촉매 9(30 mg)를 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 4의 시험 절차를 반복하였다.
- [0155] BDO의 전환율은 88%이다. CALV에 대한 선택성은 88%이다.
- [0156] 촉매 10을 사용한 BDO의 산화
- [0157] 촉매 10(30 mg)을 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 4의 시험 절차를 반복하였다.
- [0158] BDO의 전환율은 66%이다. CALV에 대한 선택성은 87%이다.
- [0159] 촉매 11을 사용한 BDO의 산화
- [0160] 촉매 11(30 mg)을 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 4의 시험 절차를 반복하였다.
- [0161] BDO의 전환율은 83%이다. CALV에 대한 선택성은 %이다.
- [0162] 촉매 12를 사용한 BDO의 산화
- [0163] 촉매 12(30 mg)를 사용하는 점을 제외하고는, 촉매 4의 시험 절차를 반복하였다.
- [0164] BDO의 전환율은 83%이다. CALV에 대한 선택성은 88%이다.

- [0165] 실시예 3: 본 발명에 따른 실시예 1의 재생된 촉매를 사용한 부트-3-엔-1,2-다이올(BDO)의 산화
- [0166] 촉매 4 (2%Pd/HAP)를 사용한 BDO의 산화
- [0167] 촉매 4를 사용하여 실시예 3에 기재된 조건 하에 산화를 수행한다. 반응 종료 시, 촉매를 원심분리에 의해 반응 매질로부터 분리하고, 탈미네랄수를 사용하여 5회 세척한 다음, 70℃에서 밤새 건조한다.
- [0168] BDO 전환율 및 CALV에 대한 공정의 선택성을 도 1에 예시하고, 각각의 시험에 대해, 제1 컬럼은 BDO의 전환%를 나타내고, 제2 컬럼은 CALV에 대한 선택성을 나타낸다.
- [0169] 촉매 5 (2%PdPt/HAP)를 사용한 BDO의 산화
- [0170] 촉매 5를 사용하여 실시예 3에 기재된 조건 하에 산화를 수행한다. 반응 종료 시, 촉매를 원심분리에 의해 반응 매질로부터 분리하고, 탈미네랄수를 사용하여 5회 세척한 다음, 70℃에서 밤새 건조한다.
- [0171] BDO 전환율 및 CALV에 대한 공정의 선택성을 도 2에 예시하고, 각각의 시험에 대해, 제1 컬럼은 BDO의 전환%를 나타내고, 제2 컬럼은 CALV에 대한 선택성을 나타낸다.
- [0172] 이러한 실시예에서, 본 발명의 촉매가 재생될 수 있는 것으로 보인다. 촉매의 재생은 산화 반응의 선택성에 어떠한 방식으로든 영향을 주지 않으며, BDO 전환율을 단지 약간 감소시킬 뿐이다.

**도면**

**도면1**



도면2

