

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7033531号

(P7033531)

(45)発行日 令和4年3月10日(2022.3.10)

(24)登録日 令和4年3月2日(2022.3.2)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 D 307/48 (2006.01)

C 0 7 D 307/48

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00

3 0 0

請求項の数 4 (全19頁)

(21)出願番号	特願2018-521900(P2018-521900)	(73)特許権者	591007826
(86)(22)出願日	平成28年10月17日(2016.10.17)		イエフペ エネルジ ヌヴェル
(65)公表番号	特表2019-500319(P2019-500319 A)		I F P E N E R G I E S N O U V E L L E S
(43)公表日	平成31年1月10日(2019.1.10)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(86)国際出願番号	PCT/EP2016/074901		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボワ
(87)国際公開番号	WO2017/076625		- プレオ 1 エ 4
(87)国際公開日	平成29年5月11日(2017.5.11)	(74)代理人	100106091
審査請求日	令和1年10月11日(2019.10.11)		弁理士 松村 直都
(31)優先権主張番号	1560459	(74)代理人	100079038
(32)優先日	平成27年11月2日(2015.11.2)		弁理士 渡邊 彰
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)	(72)発明者	スレイマヌ ミリアム
前置審査			フランス国 ニイイ プレザンス レ ベル
			ジュ ドゥ マルヌ リュ アラン ベール
			フィット 0 0 0 6
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 少なくとも1種の非プロトン性極性溶媒の存在中のルイス酸触媒および/または不均一系塩基触媒および均一系有機プレステッド酸触媒の存在下での5 - ヒドロキシメチルフル

(57)【特許請求の範囲】

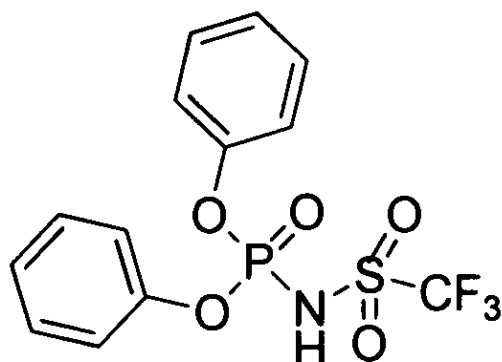
【請求項1】

少なくとも1種の糖を含む供給原料から5 - ヒドロキシメチルフルフラールを製造するための方法であって、均一系ルイス酸触媒と、チオ尿素、スルホン酸およびリン含有有機化合物の系統から単独または混合物で選択される少なくとも1種の均一系プレステッド酸触媒との組み合わせを、DMSOの存在下に、30 ~ 300 の温度および0.1 MPa ~ 10 MPaの圧力で用い、

前記少なくとも1種の糖を含む供給原料は、フルクトースおよびグルコースから選択され、単独または混合物で用いられ、

前記均一系ルイス酸触媒は、アルミニウムトリフラートであり、前記均一系プレステッド酸触媒は、メタンスルホン酸、式：

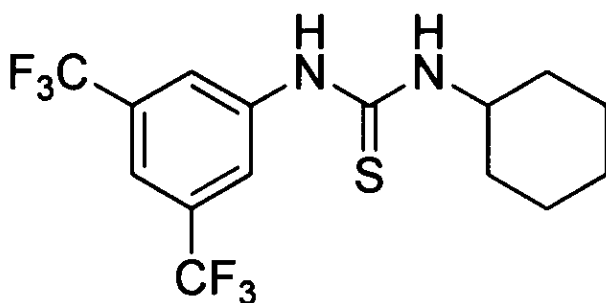
【化 1】



10

のリン含有化合物 2 および式：

【化 2】



20

のチオ尿素化合物 1 から選択される
方法。

30

【請求項 2】

温度は、50 ～ 200 であり、圧力は 0.1 MPa ～ 8 MPa である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

供給原料は、溶媒 / 供給原料の質量比：0.1 ～ 200 で導入される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

メタンスルホン酸触媒は、供給原料 / 有機触媒（1 種または複数種）の質量比：1 ～ 1000 で導入される、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 種の非プロトン性極性溶媒の存在中の均一系ルイス酸、不均一系ルイス酸および不均一系塩基から選択される少なくとも 1 種の触媒と、チオ尿素、スルホン酸およびリン含有有機化合物の系統から単独または混合物で選択される少なくとも 1 種の均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせの存在下に糖、特にヘキソースを 5 - ヒドロキシメチルフルフラールに転化させるための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

5 - ヒドロキシメチルフルフラール（5-hydroxymethylfurfural：5 - HMF）は、バ

50

イオマスに由来する化合物であり、多くの分野において、薬学、農芸化学または専門家の化学製品における活性成分の前駆体として再使用され得る。ここ数年の間に、それは、フランジカルボン酸 (furandicarboxylic acid: FDCA) の前駆体として有利に用いられており、これは、ポリエステルファイバまたは消費者向けプラスチックの製造のためのモノマーとしてのテレフタル酸の代わりに用いられる。

【0003】

ヘキソースの脱水による 5 - HMF の製造は、多年にわたって知られており、かなりの多数の調査研究の主題になった。一方で、ガラクトースの 5 - HMF への脱水は、特許出願 (特許文献 1) において非プロトン性極性溶媒、例えば、塩化リチウムをドープしたジメチルアセトアミドおよびイオン液中で、塩化クロムと硫酸との組み合わせの存在下で記載され、その性能は、5 - HMF の収率: 10 % 未満に相当する。他方で、別の糖、例えば、グルコースの 5 - HMF への脱水は、非特許文献 1 においてプロトン性極性溶媒、例えば水中で、アルミニウムトリフラートとシュウ酸との組み合わせの存在下で記載され、5 - HMF の合成の間の不要な生成物、例えば、レブリン酸の大部分が形成され、5 - HMF の収率は 10 % 未満である。グルコースの脱水はまた、水中で、非特許文献 2 によって、塩化クロムと塩化水素酸との組み合わせの存在下で記載され、5 - HMF の合成の間に不要な生成物、例えば、レブリン酸の主要な形成を伴い、5 - HMF の最大収率は 50 % である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【文献】米国特許出願公開第 2010 / 0004437 号明細書

【非特許文献】

【0005】

【文献】Fuら著、「Bioresources」、2015年、第10巻、p. 1346

Vlachosら著、「Green Chem」、2015年、第17巻、p. 4693

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それ故に、不要な副生物の形成なく改善された収率を得ることを可能にする糖の 5 - HMF への選択的転化のための新しい方法を開発する必要性がある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

驚くべきことに、本出願人は、糖を、均一系ルイス酸、不均一系ルイス酸および不均一系塩基から選択される少なくとも 1 種の触媒と、チオ尿素、スルホン酸およびリン含有有機化合物の系統から単独または混合物で選択される少なくとも 1 種の均一系プレステッド酸触媒との組み合わせと、少なくとも 1 種の非プロトン性極性溶媒の存在下で接触させることにより、不要な副生物の形成を制限しながら、5 - HMF 収率を有意に高めることが可能になることを立証した。

【0008】

40

それ故に、本発明は、少なくとも 1 種の非プロトン性極性溶媒の存在下に、均一系ルイス酸、不均一系ルイス酸および不均一系塩基から選択される少なくとも 1 種の触媒と、チオ尿素、スルホン酸およびリン含有有機化合物の系統から単独または混合物で選択される少なくとも 1 種の均一系プレステッド酸触媒との組み合わせを用いて少なくとも 1 種の糖を含む供給原料から 5 - ヒドロキシメチルフルフルールを製造するための方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(発明の主題)

本発明の主題は、したがって、少なくとも 1 種の糖を含む供給原料を 5 - ヒドロキシメチルフルフルールに転化させるための新規な方法であって、前記供給原料は、均一系ルイス

50

酸、不均一系ルイス酸および不均一系塩基から選択される少なくとも1種の触媒と、リン含有有機化合物、チオ尿素、スルホン酸の系統から単独または混合物で選択される少なくとも1種の均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせと、少なくとも1種の非プロトン性溶媒の存在下に、30 ~ 300 の温度および0.1 MPa ~ 10 MPaの圧力で接触させられる、方法を提供することにある。

【0010】

ブレンステッド酸とは、少なくとも1つの酸官能基を有するブレンステッド酸の系統からの分子を意味する。

【0011】

均一系触媒とは、反応媒体に可溶である触媒を意味する。

10

【0012】

不均一系触媒とは、反応媒体に不溶である触媒を意味する。

【0013】

非プロトン性溶媒とは、溶媒として作用する分子であって、その全ての水素が、炭素によって保持されているものを意味する。

【0014】

極性溶媒とは、溶媒として作用する分子であって、デバイで表されるその双極子モーメント μ が、25 で測定されて2.00以上の数値を有するものを意味する。

【0015】

それ故に、非プロトン性極性溶媒とは、溶媒として作用する分子であって、その全ての水素が炭素によって保持され、かつ、デバイで表されるその双極子モーメント μ が、25 で測定されて2.00以上の数値を有するものを意味する。

20

【0016】

本発明の利点は、均一系ルイス酸、不均一系ルイス酸および不均一系の塩基から選択される少なくとも1種の触媒と、チオ尿素、スルホン酸およびリン含有有機化合物の系統から単独または混合物で選択される少なくとも1種の均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせを、少なくとも1種の非プロトン性極性溶媒の存在下に用い、かつ、不要な副生物、例えばフミンの生成を制限して糖を5-ヒドロキシメチルフルフラールに転化させるための方法を提供することにある。フミンは、酸媒体中の糖の分解に由来する縮合副生物、例えば、ポリフランである。

30

【0017】

(発明の詳細な説明)

(供給原料)

本発明による方法において処理される供給原料は、少なくとも1種の糖、好ましくは、多糖、オリゴ糖および単糖から単独または混合物で選択されるものを含む供給原料である。

【0018】

単糖とは、より特定的には、一般式 $C_6(H_2O)_6$ または $C_6H_{12}O_6$ の炭水化物を意味する。本発明における供給原料として用いられる好ましい単糖は、グルコース、マンノース、フルクトースから選択され、単独または混合物で用いられる。

【0019】

オリゴ糖とは、より特定的には、実験式 $C_6nH_{10n+2}O_{5n+1}$ を有する炭水化物(n は、1より大きい整数であり、前記オリゴ糖を構成する単糖ユニットは、同一であるかまたは同一ではない)、および/または、実験式 $(C_6mH_{10m+2}O_{5m+1})$ ($C_5nH_{8n+2}O_{4n+1}$)を有する炭水化物(m および n は、1以上の整数であり、前記オリゴ糖を構成する単糖ユニットは同一であるかまたは同一ではない)を意味する。

40

【0020】

オリゴ糖は、好ましくは、ヘキソースのオリゴマーまたはペントースおよびヘキソースのオリゴマーから、好ましくは、ヘキソースのオリゴマーから選択され、好ましくは、ポリマー化の度合いは、本発明によって想定される反応条件下にそれらが可溶であることを許容する。それらは、再生可能資源、例えば、デンプン、イヌリン、セルロースまたはヘミ

50

セルロースに由来する、場合によっては、リグノセルロースバイオマスに由来する多糖の部分加水分解によって得られ得る。例えば、リグノセルロースバイオマスの水蒸気爆発は、リグノセルロースバイオマスに含有されるセルロースおよびヘミセルロースの部分加水分解の方法であり、オリゴ糖および単糖の流れを生じさせる。

【0021】

本発明において供給原料として用いられる好ましいオリゴ糖は、好ましくは、サッカロース、ラクトース、マルトース、イソマルトース、イヌロビオース、メリビオース、ゲンチオビオース、トレハロース、セロビオース、セロトリオース、セロテトラオース、およびデンプン、イヌリン、セルロースまたはヘミセルロースの加水分解に由来する前記多糖の加水分解に由来するオリゴ糖から選択され、単独または混合物で用いられる。

10

【0022】

多糖とは、より特定的には、デンプン、イヌリン、リグノセルロースバイオマス、セルロースおよびヘミセルロースから単独または混合物で選択される多糖（1種または複数種）を意味する。

【0023】

デンプン（ $C_6H_{10}O_5$ ）_nは、多くの植物の貯蔵器官において大量に見出される：穀物、豆果、根、塊茎および根茎、および果実。

【0024】

イヌリン $C_6H_{10}O_5$ （ $n+2$ ）_{n+1}は、デンプンと同様に、植物にとってのエネルギー貯蔵手段であり、より特定的には、キク科の根において見出される。

20

【0025】

リグノセルロースバイオマスは、その起源に従って可変量で存在する3種の天然成分によって本質的に構成される：セルロース、ヘミセルロースおよびリグニン。それは、全ての植物において見出される：草、枝葉、農業残渣、木、トウモロコシ植物等。

【0026】

セルロース（ $C_6H_{10}O_5$ ）_nは、リグノセルロースバイオマスの組成の主要部分（40～60%）を示す。セルロースは、周囲温度および圧力において水に不溶である。

【0027】

ヘミセルロースは、リグノセルロースバイオマスの20～40重量%を構成する。セルロースとは異なり、このポリマーは、ペントース（5原子を有する環）およびヘキソース（6原子を有する環）のモノマーの大部分によって構成される。ヘミセルロースは、セルロースのポリマー化度（30～100）より低いポリマー化度を有する非晶質のヘテロポリマーであり、一般的には、水に可溶である。

30

【0028】

リグノセルロースバイオマスは、当業者に知られている任意の前処理の後に、本発明において供給原料として用いられ得る。

【0029】

好ましくは、本発明による方法において用いられる少なくとも1種の糖を含む供給原料は、セルロース、ヘミセルロース、デンプン、イヌリン、セロビオース、サッカロース、フルクトースおよびグルコースから選択され、単独または混合物で用いられる。

40

【0030】

非常に好ましくは、前記供給原料は、セルロース、デンプン、グルコースおよびフルクトースから選択され、単独または混合物で用いられる。

【0031】

（触媒）

本発明によると、前記供給原料は、本発明による方法において、均一系ルイス酸、不均一系ルイス酸および不均一系の塩基から選択される少なくとも1種の触媒と、チオ尿素、スルホン酸およびリン含有有機化合物の系統から単独または混合物で選択される少なくとも1種の均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせと、少なくとも1種の非プロトン性極性溶媒の存在下に、30～300の温度および0.1MPa～10MPaの圧力で接

50

触させられる。

【 0 0 3 2 】

本発明によると、触媒の少なくとも 1 種は、均一系ルイス酸、不均一系ルイス酸および不均一系塩基から選択される。

【 0 0 3 3 】

均一系ルイス酸は、式 $M_m X_n$ の化合物から選択され、これは、溶媒和するかまたは溶媒和せず、M は、ランタニドを含む、周期律表の第 3 ~ 16 族の原子から選択される原子であり、m は、1 ~ 10 の整数であり、n は、1 ~ 10 の整数であり、X は、ヒドロキシド、ハリド、ニトラート、カルボキシラート、ハロカルボキシラート、アセチルアセトナート、アルコラート、置換型または無置換型のフェノラート、スルファート、アルキルスルファート、ホスファート、アルキルホスファート、ハロスルホナート、アルキルスルホナート、ペル - ハロアルキルスルホナート、ビス (ペル - ハロアルキルスルホニル) アミド、アレンスルホナートから選択されるアニオンであり、これらは、ハロゲンまたはハロアルキル基によって置換されるかまたはされず、前記アニオン X は、n が 1 より大きい場合に同一であっても異なってもよい。

10

【 0 0 3 4 】

好ましくは、均一系ルイス酸は、式 $M_m X_n$ の化合物から選択され、これは、溶媒和するかまたは溶媒和せず、M は、ランタニドを含む、周期律表の第 6 ~ 13 族の原子から選択される原子であり、m は、1 ~ 5 の整数であり、n は、1 ~ 5 の整数であり、X は、ハリド、スルファート、アルキルスルホナート、ペル - ハロアルキルスルホナートから選択されるアニオンであり、これらは、ハロゲンまたはハロアルキル基によって置換されるかまたはされず、前記アニオン X は、n が 1 より大きい場合に同一であっても異なってもよい。

20

【 0 0 3 5 】

好ましくは、均一系ルイス酸は、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $Al(OTf)_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $CrCl_3$ 、 $CeCl_3$ および $ErCl_3$ から選択される。

【 0 0 3 6 】

不均一系ルイス酸は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、タングステンから選択される化合物の単純酸化物または混合酸化物から選択され、これらは、スズ、タングステンおよびハフニウムから選択される元素によりドーブされるかまたはされず、および不均一系ルイス酸は、金属のホスファートから選択され、前記金属は、ニオブ、ジルコニウム、タンタル、スズおよびチタンから選択される。

30

【 0 0 3 7 】

好ましくは、不均一系ルイス酸は、酸化ジルコニウム、酸化チタン、アルミニウムとケイ素の混合型酸化物に、スズをドーブしたもの、例えば、ゼオライト Sn - またはメソ構造化シリカ Sn - MCM - 41、スズおよびチタンのリン酸塩から選択される。

【 0 0 3 8 】

不均一系塩基は、当業者に知られている塩基性固体から選択され、好ましくは、式 ABO_3 のペロブスカイト (A は、元素 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba から選択され、B は、元素 Fe 、 Mn 、 Ti および Zr から選択される)、ランタニド (La)、ネオジウム (Nd)、イットリウム (Y)、セリウム (Ce) から単独または混合物で選択される元素の酸化物 (前記酸化物は、アルカリ金属、アルカリ土類および希土類金属から単独または混合物で選択される少なくとも 1 種の元素をドーブされ得る)、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属により交換されたゼオライト、アルカリハイドロタルサイト、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属を含有するかまたは含有しないアルカリ金属ケイ酸塩から選択される。

40

【 0 0 3 9 】

好ましくは、不均一系塩基は、ペロブスカイト $BaZrO_3$ 、希土類酸化物 CeO_2 、ゼオライト Na - X、ハイドロタルサイト " Mg - Al " $MgAl_2(OH)_4(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、チタノケイ酸塩 ETS - 10 およびナトリウム - イットリウム - ケイ酸塩 A

50

V - 1 から選択される。

【 0 0 4 0 】

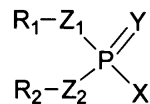
本発明によると、均一系プレnstテッド酸触媒は、リン含有有機化合物、チオ尿素およびスルホン酸の系統から単独または混合物で選択される。

【 0 0 4 1 】

均一系プレnstテッド酸触媒がリン含有有機化合物の系統から選択される場合、それは、一般式：

【 0 0 4 2 】

【 化 1 】



10

【 0 0 4 3 】

に相当する。

【 0 0 4 4 】

式中、

- ・ X は、OH、SH、SeH または NHR₃ の基であり、R₃ は、アリール、アリールスルホニルおよびトリフルオロメタンスルホニルの基から選択され、
- ・ Y は、酸素、硫黄またはセレンの原子であり、
- ・ Z₁ および Z₂ は、同一であるかまたは異なって、酸素原子、または NR₄ 基のいずれかであり、R₄ は、トリフルオロメタンスルホニル、p - トルエンスルホニルおよび 2 - ナフタレンスルホニルから選択され、
- ・ R₁ および R₂ は、同一であるかまたは異なって、アルキル基およびアリール基から選択され、該アルキル基は、置換されてもされてなくてもよく、線状であるかまたは分枝状であり、環式であるかまたは非環式であり、該アリール基は、置換されてもされてなくてもよく、縮合されてもされてなくてもよい。

20

【 0 0 4 5 】

好ましくは、X は、OH、SH または NHR₃ の基であり、R₃ は、上記の定義を有する。より好ましくは、X は、OH または NHR₃ の基であり、R₃ は、上記の定義を有する。より好ましくは、X は、NHR₃ の基であり、R₃ は、上記の定義を有する。

30

【 0 0 4 6 】

X が NHR₃ 基であり、R₃ がハロアルキルスルホニルから選択される場合、R₃ は、好ましくはトリフルオロメタンスルホニルである。

【 0 0 4 7 】

好ましくは、Y は、硫黄または酸素である。より好ましくは、Y は酸素である。

【 0 0 4 8 】

Z₁ および / または Z₂ が NR₄ 基である場合、R₄ は、有利には、アリールスルホニルおよびハロアルキルスルホニルから、非常に好ましくは、トリフルオロメタンスルホニル、p - トルエンスルホニルおよび 2 - ナルテンスルホニルから選択される。

40

【 0 0 4 9 】

好ましくは Z₁ および Z₂ は、同一である。

【 0 0 5 0 】

R₁ および R₂ の基は、独立して、アリールおよびアルキルの基から選択され得る。例えば、R₁ は、アリール基から選択され、R₂ は、アルキル基から選択され得る。

【 0 0 5 1 】

前記 R₁ および R₂ 基がアリール基から選択される場合、それらは、有利には、6 ~ 14 個の炭素原子を有する、縮合型または非縮合型のアリール基から選択される。

【 0 0 5 2 】

50

好ましくは、6～14個の炭素原子を有するアリール基は、フェニル、ナフチル、フェナントリルおよびアントリルの基から選択され、非常に好ましくは、前記アリール基はフェニルである。

【0053】

好ましくは、 R_1 および R_2 は、アリール基から選択されかつ同一である。

【0054】

前記 R_1 および R_2 の基がアルキル基から選択される場合、それらは、有利には、1～12個の炭素原子、好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルキル基、および、3～6個の炭素原子、好ましくは5～6個の炭素原子を有するシクロアルキル基から選択される。

【0055】

好ましくは、1～12個の炭素原子、好ましくは1～6個の炭素原子を有する、線状のまたは分枝状の非環式アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルおよびヘキシルの基から選択される。

【0056】

好ましくは、3～6個の炭素原子、好ましくは5～6個の炭素原子を有するシクロアルキル基は、シクロペンチルおよびシクロヘキシルの基から選択される。

【0057】

前記 R_1 および R_2 の基が置換される場合、それらは、好ましくは、ハロゲン、 $-CX_3$ 基（ X は、ハロゲン、好ましくはフッ素である）、ニトロ基 $-NO_2$ 、 $-NHCOCH_3$ 基、アルコキシ基（好ましくはメトキシおよびエトキシ基から選択される）、1～12個の炭素原子を有する、線状または分枝状の、環式または非環式のアルキル基（好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルおよびヘキシルの基から選択される）および置換されてもよいアリール基（フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリルおよびフェナントリルの基から選択される）から選択される少なくとも1つの基により置換される。

【0058】

好ましくは、前記 R_1 および R_2 の基は、トリフルオロメチル、シクロヘキシル、シクロペンチルおよびフェニルの基から選択される少なくとも1つの基により置換される。

【0059】

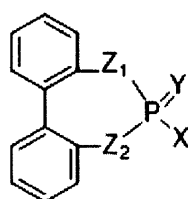
一実施形態において、 R_1 および R_2 は、一緒に結合させられる。 R_1 および R_2 が一緒に結合させられる場合、これは、共有結合的であり得るかまたは共通する炭素原子によるものであり得る。

【0060】

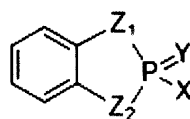
共有結合的に結合されるとは、共有結合が R_1 および R_2 の基を接続する場合を意味する。例えば、 R_1 および R_2 は、ピフェニルを形成するように一緒に結合させられたフェニルであり得るか（式1）、または、 R_1 および R_2 は、二価の基、例えば、アルキレン、シクロアルキレンさらにはアリーレンと一緒に形成し得る（式2）。

【0061】

【化2】



式1



式2

【0062】

共通する1つの炭素原子により結合するとは、 R_1 および R_2 が、1つの炭素原子を共有する同一であるか異なる構造を有する場合を意味する。例えば、 R_1 および R_2 は、スピ

10

20

30

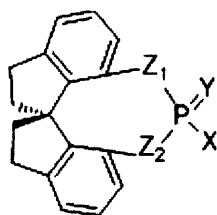
40

50

□ [4 , 4] ノナン基によって一緒に結合するフェニルであり得る (式 3)。

【 0 0 6 3 】

【 化 3 】



式 3

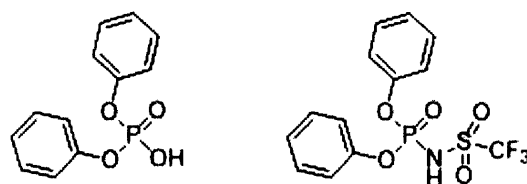
10

【 0 0 6 4 】

有利には、均一系ブレンステッド酸触媒がリン含有有機化合物の系統から選択される場合、それは、以下の触媒から選択される：リン含有化合物 1 と呼ばれる式に対応するジフェニルホスファートおよびリン含有化合物 2 と呼ばれる式に対応する N - トリフリル - ジフェニルホスホルアミド。リン含有化合物 1 およびリン含有化合物 2 という名称は、本明細書に特有であり、これらの有機触媒を参照することをより簡単にするを目的としており、その式は、以下に与えられる。

【 0 0 6 5 】

【 化 4 】



リン含有化合物 1

リン含有化合物 2

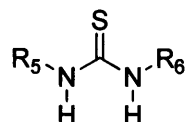
20

【 0 0 6 6 】

均一系ブレンステッド酸触媒がチオ尿素の系統から選択される場合、それは、以下の一般式に相当する：

【 0 0 6 7 】

【 化 5 】



30

【 0 0 6 8 】

式中、R₅ および R₆ の基は、ヘテロ原子を含むかまたは含まない芳香族基、線状または分枝状の環式または非環式の基、および少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有する、線状または分枝状の環式または非環式のアルキル基から選択され、前記 R₅ および R₆ の基は、置換されてもされてなくてもよく、同一であるかまたは異なっている。

【 0 0 6 9 】

R₅ および R₆ の基は、独立して、複数基の系統から選択され得る。例えば、R₅ は、芳香族基から選択され得、R₆ は、シクロアルキル基から選択され得る。

【 0 0 7 0 】

R₅ および R₆ が一つのかつ同一の基の系統から選択される場合、R₅ および R₆ は、同一であるかまたは異なってもよい。

40

50

【 0 0 7 1 】

好ましくは、前記 R₅ および R₆ の基は、ヘテロ原子を含むかまたは含まない芳香族基、および環式または非環式のアルキル基から選択され、前記 R₅ および R₆ の基は、置換されてもされてなくてもよく、同一であるかまたは異なっており、好ましくは、前記 R₅ および R₆ の基は、ヘテロ原子を含まない芳香族基から選択される。

【 0 0 7 2 】

前記 R₅ および R₆ の基がヘテロ原子を含む芳香族基から選択される場合、前記ヘテロ原子は、好ましくは、窒素、リンおよび酸素から選択される。この場合、前記 R₅ および R₆ の基は、好ましくは、ピリジン、ホスホールおよびフランの基から選択される。

【 0 0 7 3 】

前記 R₅ および R₆ の基がヘテロ原子を含まない芳香族基から選択される場合、それらは、有利には、6 ~ 14 個の炭素原子を有する縮合型または非縮合型の芳香族基から選択される。

【 0 0 7 4 】

好ましくは、6 ~ 14 個の炭素原子を有する芳香族基は、フェニル、ナフチル、フェントリルおよびアントリルの基から選択され、非常に好ましくは、前記基はフェニルである。

【 0 0 7 5 】

前記 R₅ および R₆ の基が線状または分枝状の、環式または非環式のアルキル基から選択される場合、それらは、有利には、1 ~ 12 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基、および 3 ~ 8 個の炭素原子、好ましくは 5 ~ 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル基から選択される。

【 0 0 7 6 】

好ましくは、1 ~ 12 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素を有する線状または分枝状の非環式アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチルおよびヘキシルの基から選択される。

【 0 0 7 7 】

好ましくは、3 ~ 8 個の炭素原子、好ましくは 5 ~ 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル基は、シクロフェニル、シクロヘキシル、シクロヘプチルおよびビスシクロ [2 . 2 . 2] オクチルの基から選択される。

【 0 0 7 8 】

前記 R₅ および R₆ の基が少なくとも 1 つのヘテロ原子を含む環式または非環式のアルキル基から選択される場合、前記ヘテロ原子は、好ましくは、窒素から選択される。

【 0 0 7 9 】

前記基は、それ故に、有利には、アルキルおよび / またはシクロアルキルの基から選択され、これらは、少なくとも 1 つの三級アミン官能基を含み得る。この場合、それらは、有利には、N, N - ジメチルエチルアミン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、N - メチルピペリジンおよびアザ - ビシクロ [2 . 2 . 2] オクチルから選択される。

【 0 0 8 0 】

前記 R₅ および R₆ の基が置換される場合、それらは、好ましくは、ハロゲン、- C X₃ 基 (X は、ハロゲン、好ましくはフッ素である)、ニトロ基 - NO₂、- NHCOCH₃ 基、アルコキシ基 (好ましくは、メトキシおよびエトキシの基から選択される)、1 ~ 12 個の炭素原子を有する線状または分枝状のアルキル基 (好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルおよびヘキシルの基から選択される) から選択される少なくとも 1 つの基により置換される。

【 0 0 8 1 】

好ましくは、前記 R₅ および R₆ の基は、ハロゲン、- C X₃ 基 (X はハロゲン、好ましくはフッ素である)、アルコキシ基 (好ましくはメトキシ基) から選択される少なくとも 1 つの基により置換される。前記 R₅ および R₆ の基は、有利には、一置換性または二置換性であり得る。

【 0 0 8 2 】

10

20

30

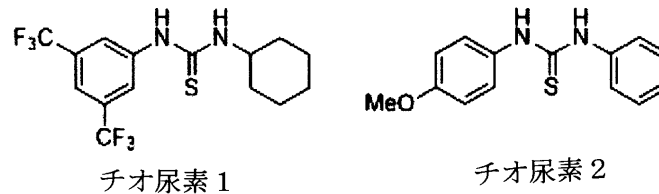
40

50

有利には、均一系ブレンステッド酸触媒がチオ尿素の系統から選択される場合、それは、以下の触媒から選択される：チオ尿素 1 と呼ばれる一般式に対応する 1 - (3 , 5 - ビス - トリフルオロメチル - フェニル) - 3 - シクロヘキシルチオ尿素およびチオ尿素 2 と呼ばれる一般式に対応する 1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - フェニルチオ尿素。チオ尿素 1 およびチオ尿素 2 の名称は、本明細書に特有であり、これらの有機触媒を参照することをより簡単にすることを目的とし、その式は、以下に与えられる：

【 0 0 8 3 】

【 化 6 】



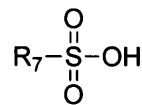
10

【 0 0 8 4 】

均一系ブレンステッド酸触媒がスルホン酸の系統から選択される場合、それは、一般式：

【 0 0 8 5 】

【 化 7 】



20

【 0 0 8 6 】

に相当する。

【 0 0 8 7 】

式中、R₇ は、

・ ハロゲン基、

・ アルキル基であって、線状または分枝状であり、環式または非環式であり、1 ~ 20 個の炭素原子を含み、少なくとも1つの置換基により置換されてもされなくてもよく、該置換基は、

30

オキシ基、

ハロゲン基、および

アリール基であって、縮合型であるか非縮合型であり、ハロゲン基および/または線状または分枝状の環式または非環式の1 ~ 20 個の炭素原子を含有するアルキル基により置換されてもされなくてもよい、アリール基

から選択される、アルキル基、および

・ アリール基であって、6 ~ 14 個の炭素原子を含み、少なくとも1つの置換基により置換されてもされなくてもよく、該置換基は、

アルキル基であって、線状または分枝状であり、環式または非環式であり、1 ~ 20 個の炭素原子を含み、少なくとも1つのハロゲン化基または少なくとも1つのニトロ基により置換されてもされなくてもよい、アルキル基、

40

ハロゲン化基、および

ニトロ基

から選択される、アリール基

から選択される。

【 0 0 8 8 】

R₇ がハロゲン基である場合、前記ハロゲン基は、好ましくは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選択される。

【 0 0 8 9 】

50

好ましくは、R₇がハロゲン基である場合、前記ハロゲン基はフッ素である。

【0090】

R₇が線状アルキル基である場合、前記線状アルキル基は、1～20個の炭素原子、好ましくは1～10個の炭素原子、好ましくは1～6個の炭素原子を含有する。

【0091】

一層より好ましくは、R₇が線状アルキル基である場合、前記線状アルキル基は、メチル、エチルおよびプロピルの基から選択される。

【0092】

非常に有利には、R₇が線状アルキル基である場合、前記線状アルキル基は、メチルであり、スルホン酸の系統からの触媒は、メタンスルホン酸である。

10

【0093】

R₇が分枝状アルキル基である場合、前記分枝状アルキル基は、3～20個の炭素原子、好ましくは3～10個の炭素原子、より好ましくは3～6個の炭素原子を含有する。

【0094】

一層より好ましくは、R₇が分枝状アルキル基である場合、前記分枝状アルキル基は、イソプロピル、イソブチルおよびtert-ブチルの基から選択される。

【0095】

R₇が環式アルキル基である場合、前記環式アルキル基は、3～20個の炭素原子、好ましくは5～8個の炭素原子を含有する。

【0096】

20

好ましくは、R₇が環式アルキル基である場合、前記環式アルキル基は、シクロペンチルおよびシクロヘキシルの基から選択される。

【0097】

R₇が少なくとも1つのオキシ(=O)基により置換されたアルキル基である場合、前記オキシ基は、末端炭素上に位置づけられても位置づけられなくてもよい。前記オキシ基は、それ故に、ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸の官能基の部分を形成し得る。

【0098】

好ましくは、R₇が少なくとも1つのオキシ(=O)基により置換されたアルキル基である場合、前記オキシ基は、ケトン官能基またはアルデヒド官能基の部分を形成する。

【0099】

30

R₇が少なくとも1つのハロゲン基により置換されたアルキル基である場合、前記ハロゲン基は、好ましくは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選択されるが、好ましくはフッ素である。

【0100】

非常に好ましくは、R₇が少なくとも1つのハロゲン基により置換されたアルキル基である場合、R₇は、トリフルオロメチルであり、スルホン酸の系統からの触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸である。

【0101】

R₇が少なくとも1つのアリール基により置換されたアルキル基である場合、前記アリール基は、有利には、フェニル、トリルおよびナフチルから選択される。

40

【0102】

好ましくは、R₇が少なくとも1つのアリール基により置換されたアルキル基である場合、前記アリール基は、フェニルであり、R₇はベンジル基である。

【0103】

R₇が少なくとも1つのアリール基により置換されたアルキル基である場合、前記アルキル基は、有利には、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選択される少なくとも1つのハロゲン基、好ましくはフッ素により置換される。

【0104】

R₇がアリール基である場合、前記アリール基は、6～14個の炭素原子、好ましくは6～10個の炭素原子を含有する。

50

【 0 1 0 5 】

好ましくは、R₇がアリール基である場合、前記アリール基は、フェニルまたはナフチルである。

【 0 1 0 6 】

R₇が少なくとも1つのハロゲン基により置換されたアリール基である場合、前記ハロゲン基は、好ましくは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選択されるが、好ましくはフッ素である。

【 0 1 0 7 】

R₇が少なくとも1つのアルキル基により置換されたアリール基である場合、前記アルキル基は、有利には、線状または分枝状の1～6個の炭素原子を含有するアルキルから選択される。

10

【 0 1 0 8 】

好ましくは、R₇が少なくとも1つのアルキル基により置換されたアリール基である場合、前記アルキル基は、メチル、エチル、プロピルおよびイソプロピルから選択される。

【 0 1 0 9 】

一層より好ましくは、R₇が少なくとも1つのアルキル基により置換されたアリール基である場合、前記アルキル基は、メチルであり、スルホン酸の系統からの触媒は、パラトルエンスルホン酸である。

【 0 1 1 0 】

R₇がアルキル基により置換されたアリール基である場合、前記アルキル基は、有利には、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選択される少なくとも1つのハロゲン基、好ましくはフッ素により置換される。

20

【 0 1 1 1 】

好ましい実施形態において、本発明による方法は、均一系ルイス酸触媒と均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせにより、DMSOの存在下に実施される。

【 0 1 1 2 】

本発明による方法が均一系ルイス酸触媒と均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせにより実施される場合、前記均一系ルイス酸触媒は、好ましくは、アルミニウムトリフラートであり、前記均一系ブレンステッド酸触媒は、メタンスルホン酸、リン含有化合物2およびチオ尿素化合物1から選択される。

30

【 0 1 1 3 】

(転化方法)

本発明によると、少なくとも1種の糖を含む供給原料の転化のための方法は、反応チャンバにおいて、少なくとも1種の溶媒の存在下に実施され、前記溶媒は、1種のプロトン性極性溶媒または非プロトン性極性溶媒の混合物であり、その際の温度は、30～300であり、その際の圧力は、0.1MPa～10MPaである。

【 0 1 1 4 】

本方法は、それ故に、少なくとも1種のプロトン性極性溶媒を含む反応チャンバにおいて実施され、この反応チャンバにおいて、前記供給原料は、本発明による、均一系ルイス酸、不均一系ルイス酸および不均一系塩基から選択される少なくとも1種の触媒と少なくとも1種の均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせの存在下とされる。

40

【 0 1 1 5 】

本発明によると、本方法は、少なくとも1種の溶媒の存在下に行われ、前記溶媒は、1種のプロトン性極性溶媒または非プロトン性極性溶媒の混合物である。

【 0 1 1 6 】

非プロトン性極性溶媒は、有利には、デバイ(D)で表されるその双極子モーメントが2.00以上である全ての非プロトン性極性溶媒から選択される。好ましくは、前記溶媒は、ピリジン(2.37)、ブタン-2-オン(5.22)、アセトン(2.86)、無水酢酸(2.82)、N,N,N',N'-テトラメチル尿素(3.48)、ベンゾニトリル(4.05)、アセトニトリル(3.45)、メチルエチルケトン(2.76)、プロピ

50

オニトリル(3.57)、ヘキサメチルホスホルアミド(5.55)、ニトロベンゼン(4.02)、ニトロメタン(3.57)、N,N-ジメチルホルムアミド(3.87)、N,N-ジメチルアセトアミド(3.72)、スルホラン(4.80)、N-メチルピロリドン(4.09)、ジメチルスルホキシド(3.90)、炭酸プロピレン(4.94)および - バレロラクトン(4.71)から選択される。

【0117】

好ましくは、非プロトン性極性溶媒は、有利には、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレンおよび - バレロラクトンから選択される。

【0118】

好ましくは、非プロトン性極性溶媒は、有利には、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドおよび - バレロラクトンから選択される。

【0119】

好ましくは、本発明による前記方法が行われる際の温度は、50 ~ 200、好ましくは50 ~ 175であり、その際の圧力は、0.1 MPa ~ 8 MPa、好ましくは0.1 ~ 5 MPaである。

【0120】

一般的に、本方法は、種々の実施形態に従って行われ得る。それ故に、本方法は、有利には、バッチ様式または連続的に行われ得る。それは、閉鎖反応器チャンバまたは半開放反応器において行われ得る。

【0121】

均一系ルイス酸、不均一系ルイス酸および不均一系塩基から選択される触媒(1種または複数種)は、供給原料/触媒(1種または複数種)の質量比: 1 ~ 1000、好ましくは1 ~ 500、好ましくは1 ~ 200、好ましくは1 ~ 150に相当する量の割合で反応器チャンバに導入される。

【0122】

均一系ブレンステッド酸触媒は、供給原料/触媒(1種または複数種)の質量比: 1 ~ 1000、好ましくは1 ~ 500、好ましくは1 ~ 200、好ましくは1 ~ 150に相当する量の割合で反応チャンバに導入される。

【0123】

供給原料は、溶媒/供給原料の質量比: 0.1 ~ 200、好ましくは0.3 ~ 100、より好ましくは1 ~ 50に相当する量の割合で本方法に導入される。

【0124】

連続的な方法が選ばれるならば、質量毎時空間速度(供給原料の質量流量/触媒の重量)は、0.01 h⁻¹ ~ 5 h⁻¹、好ましくは0.02 h⁻¹ ~ 2 h⁻¹である。

【0125】

(得られる生成物およびその分析の方法)

本発明による転化方法の反応の生成物は、5-ヒドロキシメチルフルフラールである。

【0126】

反応の終わりに、反応媒体は、内部標準の存在下のガスクロマトグラフィー(gas chromatography: GC)によって分析されて、5-HMF含有率が決定され、外部標準の存在下のイオンクロマトグラフィーによって供給原料の転化率が決定され、不要な生成物、例えば、レブリン酸、ギ酸およびフミンが定量される。

【0127】

(実施例)

以下の実施例において、供給原料として用いられるグルコースは工業用であり、さらなる精製なしに用いられる。

【0128】

非プロトン性極性溶媒として用いられる、実施例においてDMSOで表記されるジメチルスルホキシドは、工業用であり、さらなる精製なしで用いられる。

10

20

30

40

50

【0129】

実施例における、アルミニウムトリフラートおよびM S Aで表記されるメタンスルホン酸は、工業用であり、さらなる精製なしで用いられる。

【0130】

リン含有化合物2の合成のために用いられるクロロジフェニルホスファート、トリフルオロメタンスルホンアミド、トリエチルアミンおよび2,4-ジメチルアミノピリジンは、工業用であり、さらなる精製なしで用いられる。

【0131】

チオ尿素化合物1の合成のために用いられる3,5-トリフルオロメチルフェニルイソチオシアナートおよびシクロヘキシルアミンは工業用であり、さらなる精製なしで用いられる。

10

【0132】

リン含有化合物2およびチオ尿素化合物1の調製の実施例1および2について、化合物のモル収率は、得られた化合物のモル数と用いられた制限試薬のモル数との間の比によって計算される。

【0133】

糖の5-HMFへの転化の実施例3~9について、5-HMFのモル収率は、得られた5-HMFのモル数と用いられた供給原料のモル数との間の比によって計算される。

【0134】

(実施例1:リン含有化合物2の調製)

20

トリエチルアミン(5.0 mL, 37.78 mmol)、ジメチルアミノピリジン(1.294 g, 10.60 mmol)およびトリフルオロメタンスルホンアミド(0.948 g, 6.36 mmol)が、クロロジフェニルホスファート(1.426 g, 5.31 mmol)およびジクロロメタン(20 mL)から形成され0に維持された溶液に連続的に加えられる。反応媒体は、攪拌下2時間の間に周囲温度に戻され、溶媒は、1時間にわたって還流下とされる。加熱処理の終わりに、NMR ^{31}P 分光法による反応の進行のモニタリングにより、クロロジフェニルホスファートの全転化および-12.72 ppmにおいて主要生成物の出現が示される。周囲温度への回復の後、反応媒体は、水に希釈され、ジクロロメタンにより抽出される。有機相は、塩酸の37%水溶液により洗浄される。水相は、ジクロロメタンにより再抽出される。NaClの飽和水溶液により有機相を洗浄した後、これらは合わされ、無水硫酸マグネシウムにより乾燥させられ、ろ過され、真空下に蒸発させられた。得られた粗製生成物は、最小限のジクロロメタンに溶解させられ、低温再結晶に付される。得られたリン含有化合物2の重量は、0.75 gである。リン含有化合物2の対応するモル収率は、精製の後に37%である。

30

【0135】

実験式: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{PS}$ 分子量: 381.26 g · mol⁻¹

NMR ^{19}F (ppm), (CD_2Cl_2 , 282 MHz) - 77.26 (s) ppm

NMR ^{31}P (ppm), (CD_2Cl_2 , 121 MHz) - 16.4 (s) ppm

NMR ^1H (ppm), (CD_2Cl_2 , 300 MHz) 7.40 - 7.16 (m, 10H), 6.67 (br. s, 1H)

40

(実施例2:チオ尿素化合物1の調製)

3,5-トリフルオロメチルフェニルイソチオシアナート(1.485 g, 5.5 mmol)およびシクロヘキシルアミン(0.595 g, 6 mmol)が、無水ジクロロメタンに溶解させられ、反応媒体は、周囲温度で終夜攪拌される。溶媒は、次いで、真空下に留去され、得られた粗製生成物は、シリカカラムクロマトグラフィーによって精製され、移動相は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ グラジエントのものである。得られたチオ尿素化合物1の重量は、0.83 gである。チオ尿素化合物1の対応するモル収率は、精製の後に41%である。

【0136】

50

実験式： $C_{15}H_{16}F_6N_2S$ 分子量： $370.09\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

NMR ^1H ((ppm), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz) 8.29 (s, 2H), 7.67 (s, 1H), $4.35 - 4.15$ (m, 1H), $1.81 - 1.54$ (m, 4H), $1.45 - 1.08$ (m, 6H)

(実施例3：DMSO中のアルミニウムトリフラート $\text{Al}(\text{OTf})_3$ を利用したグルコースの転化(本発明に合致しない))

アルミニウムトリフラート $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (0.26 g , 0.54 mmol) が、DMSO (20 g) 中のグルコース (2.0 g , 11.10 mmol) の溶液に加えられる。供給原料/ルイス酸触媒の質量比は8である。溶媒/供給原料の質量比は10である。反応媒体は、次いで、 120°C で6時間にわたって撹拌される。グルコースの5-HMFへの転化は、一定分量の溶液の定期的なサンプリングによってモニタリングされる。この一定分量の溶液は、直ちに 0°C に冷却され、水に再溶解させられ、イオンクロマトグラフィーによって試験される。6時間後の5-HMFのモル収率は64%である。不要なフミンの収率は36%である。

【0137】

(実施例4：DMSO中のメタンスルホン酸を利用したグルコースの転化(本発明に合致しない))

メタンスルホン酸 (0.018 g , 0.19 mmol) が、DMSO (20 g) 中のグルコース (2.0 g , 11.10 mmol) の溶液に加えられる。供給原料/プレステッド酸触媒の質量比は111である。溶媒/供給原料の質量比は10である。反応媒体は、次いで、 120°C で6時間にわたって撹拌される。グルコースの5-HMFへの転化は、一定分量の溶液の定期的なサンプリングによってモニタリングされる。この一定分量の溶液は、直ちに 0°C に冷却され、水に再溶解させられ、イオンクロマトグラフィーによって試験される。6時間後の5-HMFのモル収率は61%である。不要なフミンの収率は39%である。

【0138】

(実施例5：DMSO中のリン含有化合物2を利用したグルコースの転化(本発明に合致しない))

リン含有化合物2 (0.072 g , 0.19 mmol) が、DMSO (20 g) 中のグルコース (2.0 g , 11.10 mmol) の溶液に加えられる。供給原料/プレステッド酸触媒の質量比は28である。溶媒/供給原料の質量比は10である。反応媒体は、次いで、 120°C で6時間にわたって撹拌される。グルコースの5-HMFへの転化は、一定分量の溶液の定期的なサンプリングによってモニタリングされる。この一定分量の溶液は、直ちに 0°C に冷却され、水に再溶解させられ、イオンクロマトグラフィーによって試験される。6時間後の5-HMFのモル収率は60%である。不要なフミンの収率は40%である。

【0139】

(実施例6：DMSO中のチオ尿素化合物1を利用したグルコースの転化(本発明に合致しない))

チオ尿素化合物1 (0.070 g , 0.19 mmol) が、DMSO (20 g) 中のグルコース (2.0 g , 11.10 mmol) の溶液に加えられる。供給原料/プレステッド酸触媒の質量比は29である。溶媒/供給原料の質量比は10である。反応媒体は、次いで、 120°C で6時間にわたって撹拌される。グルコースの5-HMFへの転化は、一定分量の溶液の定期的なサンプリングによってモニタリングされる。この一定分量の溶液は、直ちに 0°C に冷却され、水に再溶解させられ、イオンクロマトグラフィーによって試験される。6時間後の5-HMFのモル収率は45%である。不要なフミンの収率は65%である。

【0140】

(実施例7：DMSO中のアルミニウムトリフラート $\text{Al}(\text{OTf})_3$ とメタンスルホン酸との組み合わせを利用したグルコースの転化(本発明に合致する))

アルミニウムトリフラート $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (0.26 g, 0.54 mmol) およびメタンスルホン酸 (0.018 g, 0.19 mmol) が、DMSO (20 g) 中のグルコース (2.0 g, 11.10 mmol) の溶液に加えられる。供給原料/ルイス酸触媒の質量比は 8 である。供給原料/ブレンステッド酸触媒の質量比は 111 である。溶媒/供給原料の質量比は 10 である。反応媒体は、次いで、120 で 6 時間にわたって撹拌される。グルコースの 5-HMF への転化は、一定分量の溶液の定期的なサンプリングによってモニタリングされる。この一定分量の溶液は、直ちに 0 に冷却され、水に再溶解させられ、イオンクロマトグラフィーによって試験される。6 時間後の 5-HMF のモル収率は 90 % である。不要なフミンの収率は 10 % である。

【0141】

(実施例 8 : DMSO 中のアルミニウムトリフラート $\text{Al}(\text{OTf})_3$ とリン含有化合物 2 との組み合わせを利用したグルコースの転化 (本発明に合致する))

アルミニウムトリフラート $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (0.26 g, 0.54 mmol) およびリン含有化合物 2 (0.072 g, 0.19 mmol) が、DMSO (20 g) 中のグルコース (2.0 g, 11.10 mmol) の溶液に加えられる。供給原料/ルイス酸触媒の質量比は 8 である。供給原料/ブレンステッド酸触媒の質量比は 28 である。溶媒/供給原料の質量比は 10 である。反応媒体は、次いで、120 で 6 時間にわたって撹拌される。グルコースの 5-HMF への転化は、一定分量の溶液の定期的なサンプリングによってモニタリングされる。この一定分量の溶液は、直ちに 0 に冷却され、水に再溶解させられ、イオンクロマトグラフィーによって試験される。6 時間後の 5-HMF のモル収率は 89 % である。不要なフミンの収率は 11 % である。

【0142】

(実施例 9 : DMSO 中のアルミニウムトリフラート $\text{Al}(\text{OTf})_3$ とチオ尿素化合物 1 との組み合わせを利用したグルコースの転化 (本発明に合致する))

アルミニウムトリフラート $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (0.26 g, 0.54 mmol) およびチオ尿素化合物 1 (0.070 g, 0.19 mmol) が、DMSO (20 g) 中のグルコース (2.0 g, 11.10 mmol) の溶液に加えられる。供給原料/ルイス酸触媒の質量比は 8 である。供給原料/ブレンステッド酸触媒の質量比は 29 である。溶媒/供給原料の質量比は 10 である。反応媒体は、次いで、120 で 6 時間にわたって撹拌される。グルコースの 5-HMF への転化は、一定分量の溶液の定期的なサンプリングによってモニタリングされる。この一定分量の溶液は、直ちに 0 に冷却され、水に再溶解させられ、イオンクロマトグラフィーによって試験される。6 時間後の 5-HMF のモル収率は 75 % である。不要なフミンの収率は 25 % である。

【0143】

6 時間にわたる反応の後に行われたサンプリングの間の 5-HMF の収率を示す結果は、表 1 に要約される。

【0144】

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例	供給原料	触媒	溶媒	5-HMFの 収率 (%)	不要生成物の収 率 (%)
3 本発明に非合 致	グルコース	Al(OTf) ₃	DMSO	64	フミン 36%
4 本発明に非合 致	グルコース	MSA	DMSO	61	フミン 39%
5 本発明に非合 致	グルコース	リン含有化 合物2	DMSO	60	フミン 40%
6 本発明に非合 致	グルコース	チオ尿素1	DMSO	45	フミン 65%
7 本発明に合致	グルコース	Al(OTf) ₃ + MSA	DMSO	90	フミン 10%
8 本発明に合致	グルコース	Al(OTf) ₃ +リン含有 化合物2	DMSO	89	フミン 11%
9 本発明に合致	グルコース	Al(OTf) ₃ +チオ尿素 1	DMSO	75	フミン 25%

表 1

【0145】

均一系ルイス酸触媒のみおよび均一系ブレンステッド酸触媒のみと比較して、非プロトン性極性溶媒中の本発明による均一系ルイス酸から選択される少なくとも1種の触媒と、少なくとも1種の均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせを用いた場合に、反応速度論はより迅速であり、5-HMFの収率はより高い。

【0146】

不要な生成物の収率は、均一系ルイス酸から選択される触媒のみおよび均一系ブレンステッド酸触媒のみと比較して、非プロトン性極性溶媒中の本発明による均一系ルイス酸から選択される少なくとも1種の触媒と少なくとも1種の均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせを用いた場合に、より低い。

【0147】

それ故に、予想外にも、糖の5-HMFへの転化のために均一系ルイス酸触媒のみおよび均一系ブレンステッド酸触媒のみと比較して、非プロトン性極性溶媒中の本発明による少なくとも1種のルイス酸触媒と少なくとも1種の均一系ブレンステッド酸触媒との組み合わせを用いることが大いに有利であるようである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(54)【発明の名称】 フラールの製造方法

(72)発明者 ジャカン マルク

フランス国 リヨン リュ オーギュスト コント 0 0 4 9

(72)発明者 デルクロ ダミアン

フランス国 サン モーリス レクシル リュ デ ソース 1 3

審査官 布川 莉奈

(56)参考文献 Yang, Yan 他, Effect of Different Ionic Liquids on 5-Hydroxymethylfurfural Preparation from Glucose in DMA over AlCl₃: Experimental and Theoretical Study, Chinese Journal of Chemistry, 2015年, 33(5), 583-588

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 7 D

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)