



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0098739
(43) 공개일자 2016년08월19일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/77 (2006.01) C07C 45/86 (2006.01)
C07C 47/21 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 45/77 (2013.01)
C07C 45/86 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0020698</p> <p>(22) 출원일자 2015년02월11일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)</p> <p>(72) 발명자
이철우
대전광역시 서구 청사로 70 누리아파트 113동 404호</p> <p>장은지
대전광역시 유성구 지족로 240 (지족동, 노은해랑 숲마을5단지아파트) 504동 1104호
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 플러스</p> |
|---|--|

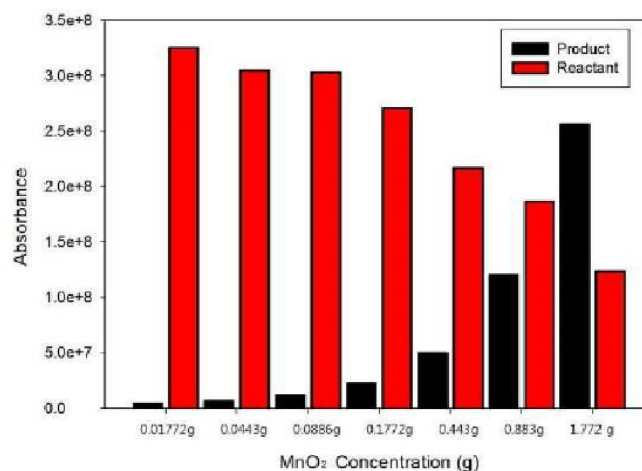
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 알코올의 선택적인 산화반응을 통한 알데히드 합성 방법

(57) 요약

본 발명은 알릴기를 갖는 알코올을 망간산화물 촉매 및 용매와 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하는 알코올의 선택적인 산화반응을 통한 알데히드 합성 방법에 관한 것으로, 보다 경제적이고, 반응시간 또는 수율 등을 고려한 합성 효율이 높은 특성이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 47/21 (2013.01)

(72) 발명자

김예슬

대전광역시 서구 계룡로326번길 86 태원빌라 401호

이동하

대전광역시 유성구 덕명로 26, 102-404 (운암 네오
미아 아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G02B001060307

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 화학소재상용화지역혁신센터 성과활용단계(공동연구_태양광융합그린에너지 컨소시엄)

연구과제명 화학소재상용화지역혁신센터 성과활용단계(공동연구_태양광융합그린에너지 컨소시엄)

기 여 율 1/2

주관기관 화학소재상용화지역혁신센터

연구기간 2014.03.01 ~ 2015.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C01918170100415279

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 (사)한국산학연합회

연구사업명 산학협력기술개발사업

연구과제명 노린재 페로몬 제품 개발

기 여 율 1/2

주관기관 중소기업산학협력센터

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

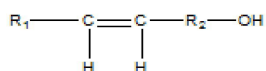
알릴기를 갖는 알코올을 망간산화물 촉매 및 용매와 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하는 알코올의 선택적인 산화반응을 통한 알데히드 합성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 알코올은 하기 화학식 1을 만족하는 것인 알데히드 합성 방법.

[화학식 1]



(R₁은 탄소수 1 내지 10인 알킬기, 알케닐기 또는 수소이며, R₂는 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 알케닐기이다.)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 망간산화물은 이산화망간인 것인 알데히드 합성 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 망간산화물 및 알코올의 중량비는 망간산화물 100 중량부 기준, 알코올 5 내지 1500 중량부인 것인 알데히드 합성 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 용매는 디클로로메탄, 벤젠, 테트라하이드로퓨란 및 아세톤 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 알데히드 합성 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 반응은 15 분 내지 36 시간 동안 진행되는 것인 알데히드 합성 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 반응은 질소 분위기에서 수행되는 것인 알데히드 합성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알코올의 선택적인 산화반응을 통하여 알데히드를 합성하는 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 합성 분야는 바이오, 의학 또는 약학 분야를 비롯하여, 산업 전반에 걸쳐 기초 학문으로서 중요한 위치에 있다. 때문에 보다 경제적이고, 효율이 높은 합성 방법의 필요성이 에너지 환경의 중요성이 증가함에 따라 점점 요구되고 있다.

[0003] 일반적으로 알데히드는 목표 물질을 합성하기 위한 중간 화합물로 주로 사용되는 물질이다. 구체적으로, 합성하고자 하는 물질 내의 COH기를 CHO기로 치환하는 선택적인 반응을 진행하여 목표 물질을 합성하게 된다.

[0004] 이러한 선택적인 반응을 일으킬 수 있는 합성 방법은 이미 공지되어 있고, 다양한 분야에서 실제로 적용 또는 응용하여 사용하고 있지만, 여전히 보다 경제적이고, 효율이 높은 선택적인 반응을 통한 알데히드 합성 방법의 연구가 필요하다.

[0005] 예컨대, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 69, Issues 56, May/June 2008, Pages 1513-1517에는 텅스텐 또는 바나듐을 포함하는 금속 산화물 촉매를 이용한 에탄올을 산화시켜 아세트알데히드를 합성하는 방법이 공지되어 있으나, 값비싼 촉매를 사용함으로써, 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

[0006] 또한 Theories and Applications of Chem. Eng., 2003, Vol. 9, No. 2에는 알코올 산화효소를 이용한 포름알데히드의 합성 연구에 대해 공지되어 있으며, 이는 친환경적인 공정이라는 장점이 있지만, 여전히 효소를 배양하는 등의 복잡한 합성 공정이 필요하여 산업상 이용 가치가 떨어지는 문제가 있다.

[0007] 따라서 상기와 같은 문제를 고려하여, 보다 경제적이고, 보다 효율이 높은 알코올로부터의 알데히드 합성 방법의 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

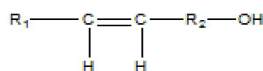
[0008] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 본 발명의 목적은 알코올의 선택적인 산화반응을 통해 알데히드를 합성할 수 있는 보다 경제적이고, 효율이 높은 합성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 알릴기를 갖는 알코올을 망간산화물 촉매 및 용매와 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하는 알코올의 선택적인 산화반응을 통한 알데히드 합성 방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 알코올은 알릴기를 포함하는 알코올이라면 크게 제한되지 않지만, 예컨대 하기 화학식 1을 만족하는 알코올일 수 있다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] (R_1 은 탄소수 1 내지 10인 알킬기, 알케닐기 또는 수소이며, R_2 는 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 알케닐기이다.)

[0014] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 망간산화물은 제한되지 않으나, 이산화망간일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 망간산화물 및 알코올의 중량비는 본 발명의 목적 달성에 무리가 없다면 제한

되지 않으나, 예컨대 망간산화물 100 중량부 기준, 알코올 5 내지 1500 중량부인 것을 예시할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 용매는 본 발명의 목적 달성에 무리가 없다면 제한되지 않으나, 예컨대 디클로로메탄, 벤젠, 테트라하이드로퓨란 및 아세톤 등의 용매 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 용매를 예시할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 반응 시간은 제한되지 않으나, 15 분 내지 36 시간 동안 진행될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 반응 분위기는 본 발명의 목적 달성에 무리가 없다면 제한되지 않으나, 예컨대 질소 분위기일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 알코올의 선택적인 산화반응을 통한 알데히드 합성 방법은 촉매의 양, 용매 및 반응시간을 제어하여, 보다 경제적이고, 반응시간 및 수율 등을 고려한 합성 효율이 높은 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 기체크로마토그래피-질량분석검출기(GC-MSD)를 이용하여 망간옥사이드 함량에 따른 반응물 및 생성물의 함량을 비교하여 나타낸 그래프이며,

도 2는 기체크로마토그래피-질량분석검출기(GC-MSD)를 이용하여 반응시간에 따른 반응물 및 생성물의 함량을 비교하여 나타낸 그래프이며,

도 3 내지 도 5는 기체크로마토그래피-질량분석검출기(GC-MSD)를 이용하여 용매 종류에 따른 반응물 및 생성물의 함량을 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 알코올의 선택적인 산화반응을 통한 알데히드 합성 방법을 상세히 설명한다.

[0022] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0023] 또한 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

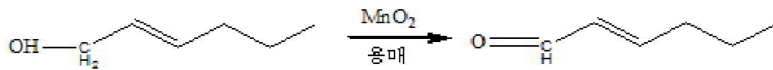
[0024] 또한 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 %의 단위는 중량을 의미한다.

[0025] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 알릴기를 갖는 알코올을 망간산화물 촉매 및 용매와 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하는 알코올의 선택적인 산화반응을 통한 알데히드 합성 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 망간 산화물 촉매 하에 선택적으로 알코올의 COH기를 CHO기로 반응시켜 알데히드를 합성하는 방법이다.

[0027] 보다 구체적인 예시로서, 2-Hexen-1-ol을 반응시켜 2-Hexen-1-al을 합성하는 반응인 하기 반응식 1을 예로 설명할 수 있지만, 이는 본 발명의 산화반응을 설명하기 위한 것으로, 본 발명이 이에 제한되지 아니함은 물론이다.

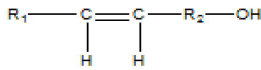
[0028] [반응식 1]



[0029]

[0030] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 알코올은 알릴기를 포함하는 알코올이라면 크게 제한되지 않지만, 예컨대 하기 화학식 1을 만족하는 알코올일 수 있다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] (R_1 은 탄소수 1 내지 10인 알킬기, 알케닐기 또는 수소이며, R_2 는 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 알케닐기이다.)

[0034] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 망간산화물은 제한되지 않으나, 바람직하게는 이산화망간일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 망간산화물 및 알코올의 중량비는 본 발명의 목적 달성에 무리가 없다면 제한되지 않으나, 예컨대 망간산화물 100 중량부 기준, 알코올 5 내지 1500 중량부, 바람직하게는 40 내지 1200 중량부, 보다 바람직하게는 80 내지 900 중량부인 것을 예시할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 용매는 본 발명의 목적 달성에 무리가 없다면 제한되지 않으나, 예컨대 디클로로메탄, 벤젠, 테트라하이드로퓨란 및 아세톤 등의 용매 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 용매를 예시할 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 이외의 공지된 용매를 사용할 수 있으며, 용매로서 사용될 수 있는 물질이라면 제한되지 않는다.

[0037] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 반응 시간은 제한되지 않으나, 15 분 내지 36 시간, 바람직하게는 20 분 내지 30 시간, 보다 바람직하게는 30 분 내지 24 시간 동안 진행될 수 있다.

[0038] 본 발명의 목적 달성에 무리가 없다면 제한되지 않지만, 바람직하게는 용매의 종류 및 반응 시간을 제어하는 것이 바람직할 수 있다. 반응 시간 및 수율을 고려하여 높은 효율의 생성물을 합성하기 위해서는 용매 종류에 따라 반응 시간을 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 아세톤을 사용할 경우 5 내지 9 시간 동안 반응시키는 것이 반응 시간 대비 높은 수율 면에서 바람직하다. 테트라하이드로퓨란을 사용할 경우 3 내지 5 시간 동안 반응시키는 것이 효율 면에서 바람직하다. 벤젠을 사용할 경우 반응 시간에 따른 수율의 큰 변화가 없기 때문에 1 내지 4 시간, 바람직하게는 2 내지 3 시간 동안 반응시키는 것이 효율 면에서 바람직하다. 하지만 상기 서술한 내용은 본 발명의 바람직한 예일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 반응 온도는 상온에서도 가능하며, 본 발명의 목적 달성에 무리가 없다면 제한되지 않는다.

[0040] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 반응 분위기는 본 발명의 목적 달성에 무리가 없다면 제한되지 않으나, 예컨대 질소 분위기일 수 있다. 대기 분위기도 가능하나, 높은 수율 또는 부반응의 최소화를 위해서, 질소 등과 같은 비활성 분위기에서 반응시키는 것이 바람직하다. 하지만 상기의 바람직한 일 예로서 본 발명이 제한되지 않음은 물론이다.

[0041] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0042] [실시예 1]

[0043] MnSO_4 1100 g, 증류수 1500 ml 및 NaOH 수용액(40 중량%) 1170 ml를 혼합하여, 70℃에서 300 rpm으로 5 분 동안

교반 반응시킨 후, KMnO_4 960 g 및 증류수 6 ℓ를 투입하여 1 시간 동안 더 반응시켜 이산화망간 촉매를 제조하였다.

[0044] 상기 이산화망간 촉매 0.01772 g, 0.0443 g, 0.0886, 0.1772, 0.443, 0.886 및 1.772 g 각각을 디클로로메탄 5 ml와 함께 반응기에 넣어 혼합한 후, 질소 환경을 각각 만들었다. 그 다음, 상기 반응기에 Trans-2-hexen-1-ol 0.2 g을 투입하고 25℃에서 300 rpm으로 30 분 동안 교반 산화반응 시켜, 이산화망간 촉매 함량(0.01772 g, 0.0443 g, 0.0886, 0.1772, 0.443, 0.886 및 1.772 g)에 따른 Trans-2-hexen-1al을 각각 합성하였다.

[0045] [실시예 2]

[0046] 실시예 1의 30 분 동안 산화반응 시킨 것 대신 1 시간 동안 산화반응 시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 Trans-2-hexen-1al을 합성하였다. 또한 산화반응이 진행되는 동안 0.5, 1, 2, 4, 8 및 24 시간 간격으로 시간에 따른 생성물(Trans-2-hexen-1al)의 수율을 측정하였고, 이를 도 2에 도시하였다.

[0047] 도 2를 보면 알 수 있듯이, 반응시간이 증가할수록 생성물의 수율은 증가하는 경향을 보였다.

[0048] [실시예 3]

[0049] 실시예 1의 디클로로메탄 대신 아세톤을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 Trans-2-hexen-1al을 합성하였다. 또한 산화반응이 진행되는 동안 2시간 간격으로 생성물(Trans-2-hexen-1al)의 수율을 측정하였고, 이를 도 3에 도시하였다.

[0050] [실시예 4]

[0051] 실시예 1의 디클로로메탄 대신 테트라하이드로퓨란을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 Trans-2-hexen-1al을 합성하였다. 또한 산화반응이 진행되는 동안 2시간 간격으로 생성물(Trans-2-hexen-1al)의 수율을 측정하였고, 이를 도 3에 도시하였다.

[0052] [실시예 5]

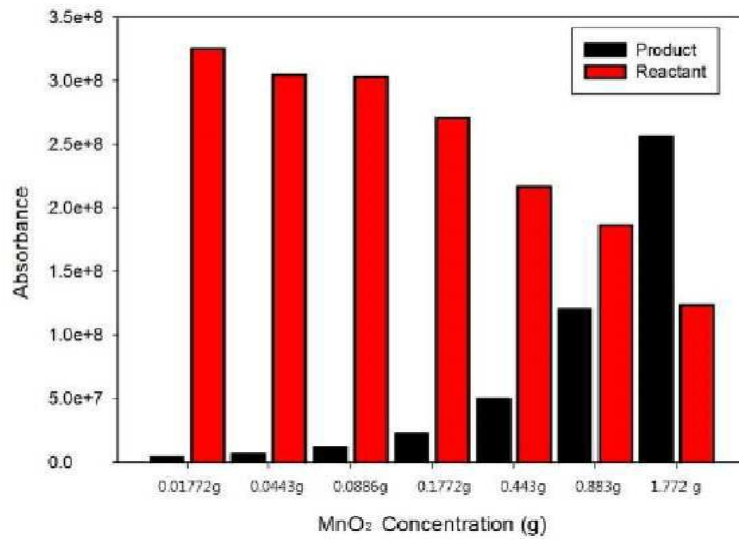
[0053] 실시예 1의 디클로로메탄 대신 벤젠을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 Trans-2-hexen-1al을 합성하였다. 또한 산화반응이 진행되는 동안 2시간 간격으로 생성물(Trans-2-hexen-1al)의 수율을 측정하였고, 이를 도 3에 도시하였다.

[0054] 도 3 내지 도 5를 참조하면, 실시예 3의 아세톤을 용매로 사용한 경우는 6 시간 동안 반응하였을 때 생성물의 수율이 가장 높았다. 또한 실시예 4의 테트라하이드로퓨란을 용매로 사용한 경우는 4 시간 이후부터 수율의 증가 폭이 크지 않기 때문에 5 시간, 바람직하게는 4 시간 이하로 반응시키는 것이 효율 면에서 바람직함을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 5의 벤젠을 용매로 사용한 경우는 2 시간 이후부터 수율의 증가 폭이 거의 없기 때문에 3 시간 이하, 바람직하게는 2시간 이하로 반응시키는 것이 효율 면에서 바람직함을 확인할 수 있었다.

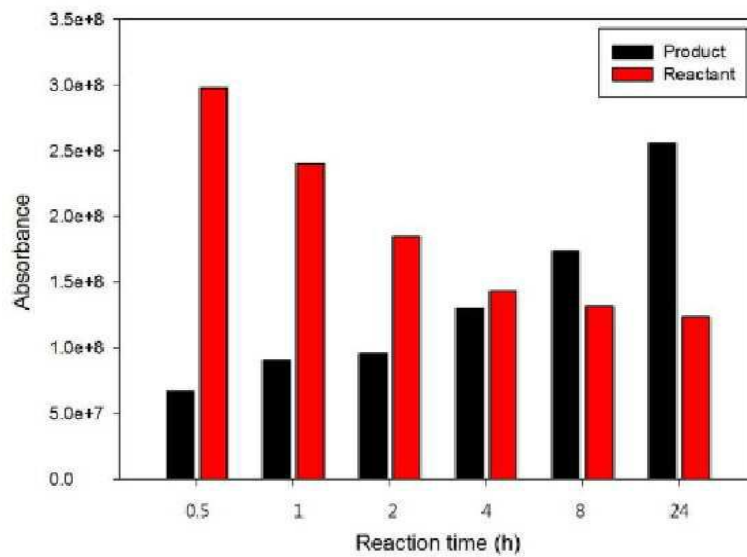
[0055] 따라서 상기 결과를 토대로, 알코올의 산화반응을 통한 알데히드 합성에서는, 유기 용매의 종류 및 반응 시간에 따라 알데히드 생성물의 수율이 큰 폭으로 변화됨을 확인할 수 있다.

도면

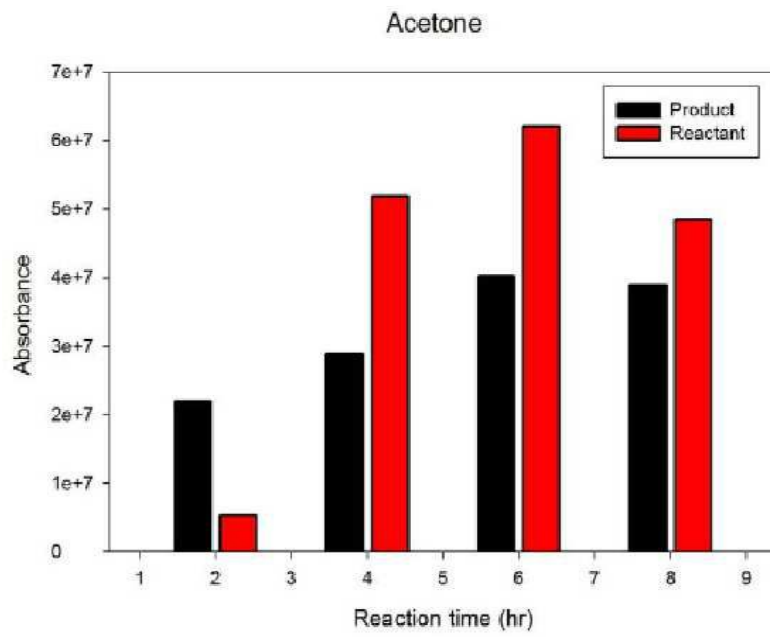
도면1



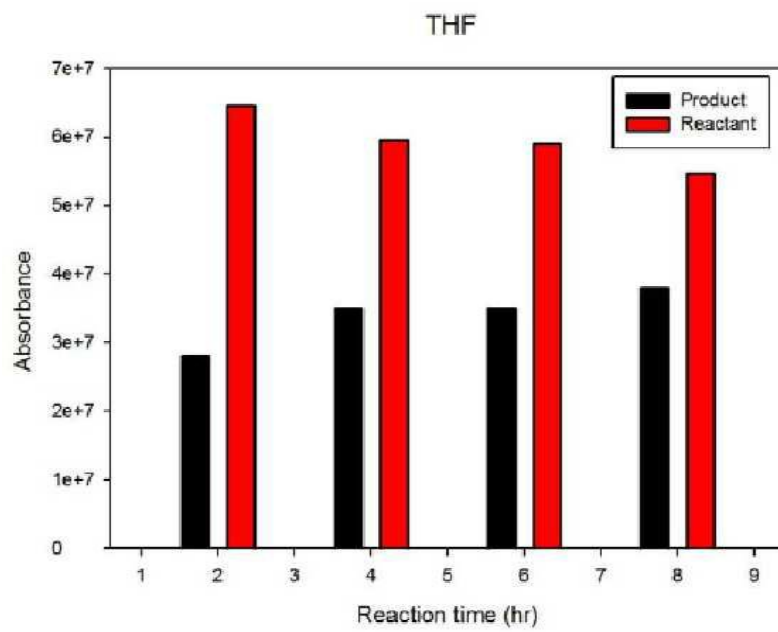
도면2



도면3



도면4



도면5

