(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07D 307/46

(11) 공개번호 10-2004-0044933
(43) 공개일자 2004년05월31일

(21) 출원번호 10-2004-7003860
(22) 출원일자 2004년03월16일
번역문 제출일자 2004년03월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/029464
(86) 국제출원출원일자 2002년09월17일
(87) 국제공개번호 WO 2003/024947
(87) 국제공개일자 2003년03월27일

(30) 우선권주장 60/322,629 2001년09월17일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 그루신,블라디미르
미국19707델라웨어주혹케신러니미드로드533

헤론,노먼
미국19711델라웨어주뉴어크애플로드408

할리데이,개리,앨런
미국19904델라웨어주도버크로슬리코트1

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 탄수화물로부터 2,5-디포르밀푸란을 제조하는 방법

요약

본 발명은 바나듐 촉매를 사용하여, 1 용기, 2 단계 반응, 단일 용매계 방법에서 과당 원료로부터 2,5-디포르밀푸란을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은

a) 탄수화물 원료를 제1 용매와 배합하는 단계,

b) 단계 (a)의 반응 혼합물을 2,5-히드로메틸푸르푸랄을 형성하기에 충분한 온도로 가열하는 단계,

c) 단계 (b)의 반응 혼합물에 산화제 및 촉매량의 바나듐 화합물을 첨가하는 단계, 및

d) 단계 (c)의 반응 혼합물을 2,5-디포르밀푸란을 형성하기에 충분한 온도로 가열하는 단계를 포함하며, 단계 (b), (c) 또는 (d) 이후에 추가적인 용매를 첨가하지 않는 2,5-디포르밀푸란의 제조 방법에 관한 것이다.

색인어

2,5-디포르밀푸란, 바나듐 촉매, 탄수화물, 2,5-히드로메틸푸르푸랄, 1 용기 반응

명세서

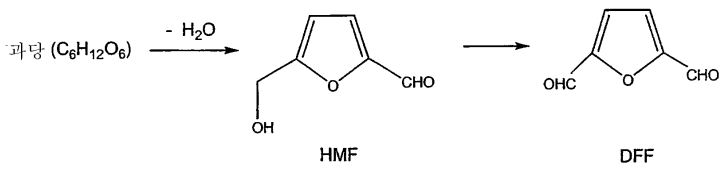
기술분야

본 발명은 과당 또는 다른 탄수화물 원료로부터 2,5-디포르밀푸란을 제조하는 1 용기, 2 단계 촉매 공정에 관한 것이다.

배경기술

2,5-(히드록시메틸)푸르푸랄 (HMF)은 과당, 포도당, 설탕 및 전분을 포함하는 천연 탄수화물 등의 바이오매스로부터 고수율로 수득될 수 있는 다용도 중간체이다. 상세하게는, HMF는 6 개의 탄소원자를 갖는 6탄당의 전환 생성물이다.

2,5-디포르밀푸란 (DFF)은 CrO_3 및 $K_2Cr_2O_7$ 을 사용하여 HMF로부터 제조되어 왔지만 (문헌[L. Cottier et al., *Org. Prep. Proced. Int*. (1995), 27(5), 564]; JP 54009260) 이러한 방법은 고가이고 다량의 무기 염 폐기물을 배출한다. 바나듐 화합물을 사용하는 불균일계 촉매반응이 또한 사용되어 왔지만, 이 촉매는 전환수가 낮았다 (DE 19615878, 문헌[Moreau, C. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal*. (1997), 108, 399-406]). 고가의 과산화수소 (문헌[M. P. J. Van Deurzen, *Carbohydrate Chem*. (1997), 16(3), 299]) 및 사산화질소 (JP 55049368)를 사용한 촉매적 산화가 입증된 바 있다. DFF 및 푸란-2,5-디카르복실산 (FDA) 둘다를 형성시키기 위해 상대적으로 저렴한 산소 분자 (O_2)가 Pt/C 촉매와 함께 사용된 바 있지만 (미국 특허 제4,977,283호), 소량의 DFF를 수득하였다.



DFF는 그 자체로서 다수의 화합물을 제조하는데 유용한 중간체이다. DFF는 중합 반응을 통해 폴리피나콜 및 폴리비닐을 형성하고, 항진균제, 약물 및 리간드의 합성에서 출발 물질로 사용된다. DFF는 또한 비치환된 푸란의 제조에 사용될 수 있다. DFF의 입증된 유용성에도 불구하고, DFF는 구입하기 쉽지 않다.

HMF의 선택적인 산화가 산업적으로 DFF를 생산할 수 있는 유일한 방법이다. 비용이 드는 HMF 단리 단계를 피하여 탄수화물을 DFF로 전환시키는 방법은 경제적 이점을 가질 것이다. 프랑스 특허 출원 제2,669,636호는 이를 위하여 디메틸 술폭시드 중의 아세트산 무수물을 사용한 1 용기 반응을 기재하고 있으나, 추가적인 공정 단계를 포함하고 함수량 민감성이 있다. HMF가 형성된 후에, 물이 부분적으로 제거되고 추가적인 용매가 첨가된다.

따라서 본 발명의 목적은 HMF의 단리 단계 없이 물의 존재 하에서 탄수화물을 DFF로 전환시키는, 단일 용매를 사용하는 간단한 촉매적 공정을 제공하는 것이다.

<발명의 개요>

본 발명은

a) 탄수화물 원료를 제1 용매와 배합하는 단계,

b) 단계 (a)의 반응 혼합물을 2,5-히드로메틸푸르푸랄을 형성하기에 충분한 온도로 가열하는 단계,

c) 단계 (b)의 반응 혼합물에 산화제 및 촉매량의 바나듐 화합물을 첨가하는 단계, 및

d) 단계 (c)의 반응 혼합물을 2,5-디포르밀푸란을 형성하기에 충분한 온도로 가열하는 단계를 포함하며, 단계 (b), (c) 또는 (d) 이후에 추가적인 용매를 첨가하지 않는 2,5-디포르밀푸란의 제조 방법에 관한 것이다.

바람직하게는, 탄수화물 원료가 과당 원료이다. 더욱 바람직하게는, 과당 원료가 조질의 과당, 정제 과당, 과당 함유 바이오매스, 콘 시럽, 설탕 및 폴리프룩탄으로 구성되는 군에서 선택된다.

단계 (a)의 용매가 디메틸 술폭시드이고, 단계 (b)에서 제1 반응 혼합물을 가열하여 제2 반응 혼합물을 형성하기 전에 촉매 또는 촉진제 (바람직하게는 양이온 교환 수지)를 제1 반응 혼합물에 첨가하는 방법도 또한 바람직하다. 이 방법은 또한 단계 (c) 이전에 제2 반응 혼합물로부터 상기 촉매 또는 촉진제를 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

바람직한 방법은 단계 (c) 이전에 제2 반응 혼합물을 15 ℃ 내지 100 ℃로 냉각시키는 과정을 포함한다. 바람직하게는, 단계 (b)의 온도가 50 ℃ 내지 150 ℃이고, 단계 (d)의 온도가 120 ℃ 내지 180 ℃이다. 더욱 바람직하게는, 단계 (d)의 온도가 140 ℃ 내지 160 ℃이다.

바람직한 바나듐 화합물은 산화바나듐 또는 산화 인 바나듐으로 구성되는 군에서 선택되며, $VO(PO_3)_2$, $(VO)_2P_2O_7$, $VOPO_4$, $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$, $[(VO)_4(P_2O_7)_2(OCH_3)_4]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$, $[(VO)_{12}(C_6H_5PO_3)_8(OH)_{12}]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$, $(VO)_4(C_{12}H_{10}P0_2)_2(OCH_3)_6(CH_30H)_2$ 및 V_20_5로 구성된 군에서 선택된 바나듐 화합물이 더욱 바람직하다.

상기 방법은 단계 (d)에서 형성된 2,5-디포르밀푸란을 단리 및(또는) 정제하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 푸란 2,5-디카르복스알데히드로도 공지된, 디포르밀푸란 (DFF)을 탄수화물 원료로부터 1 용기, 2 단계 공정으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 본원에서 사용되는, '탄수화물 원료'는 과당, 다른 6탄당, 또는 탈수반응에 의해 HMF를 생산하는 탄수화물을 함유하는 임의의 바이오매스를 의미한다. 본원에서 사용되는, '과당 원료'는 정제된 또는 조질의 과당 자체, 또는 과당 또는 과당 전구체, 예를 들면 콘 시럽, 설탕, 및 폴리프룩탄을 함유하는 임의의 바이오매스를 의미한다. 고과당을 함유하는 콘 시럽이 바람직하다. 본원에서 사용되는 '바이오매스'는 초본 및 목본의 에너지 작물, 식용 및 사료용 농작물, 농작물의 폐기물 및 잔류물, 목재 폐기물 및 잔류물, 수생 식물, 및 일부 도시 폐기물을 포함하는 다른 폐 기물을 포함하는, 탄수화물 조성물을 함유하는 임의의 미생물성, 동물성 또는 식물성 물질을 의미한다.

탄수화물 원료, 바람직하게는 과당을 적합한 용매와 혼합한다. 과당 그 자체 또는 그의 전구체는 사용된 용매 중에서 적어도 부분적으로 가용성이어야 하고, 바람직하게는 완전히 용해되어야 한다. 단일 용매가 바람직하지만, 용매들의 조합도 사용될 수 있다. '용매'는 단일 용매 또는 적합한 용매들의 조합을 의미한다. 물이 최대 약 5% 농도 이하로 존재할 수 있다. 적합한 용매는 생성되는 HMF가 상당히 가용성이고, 탈수반응을 간섭하지 않고, 반응 조건에서 안정한 용매이다. 바람직한 용매는 디메틸 술폭시드 (DMSO), 디메틸아세트아미드 (DMA), 술폴란, N-메틸피롤리디논 (NMP), 테트라메틸우레아 (TMU), 트리부틸인산 및 디메틸포름아미드 (DMF) 및 이들의 조합이다. 디메틸 술폭시드, 테트라메틸우레아, 또는 이들의 조합이 가장 바람직하다. 이어서, 상기 형성된 반응 혼합물을 추가적인 용매의 첨가 없이 가열하여 과당으로부터 HMF를 제조하는 탈수반응을 촉진시킨다. 탈수반응에서 형성된 물은 추가적인 용매로 간주되지 않는다.

과당에서 HMF를 제조하는 반응 단계에서 반응 혼합물에 임의로 촉매 또는 촉진제를 첨가할 수 있다. 촉매는 브뢴스테드 및 루이스 산, 전이 금속 염 및 그의 착물 및 이온 교환 수지를 포함한다. 상기 촉매로는 옥살산, H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, 레불린산, p-톨루엔 술폰산, I_2, 황산암모늄, 아황산암모늄, 인산피리디늄, 피리디늄 HCl, BF_3 및 그 착물, 이온 교환 수지, 제올라이트, 및 Zn, Al, Cr, Ti, Th, Zr 및 V 염 및 그 착물이 포함되나 이에 국한되지 않는다. 다른 촉매 및 촉진제의 예는, 본원에 참고 문헌으로 인용된 문헌[Kuster et al., *Starch* 42 (1990), No. 8, pg. 314]을 참조할 수 있다. 바람직한 촉매는 도웩스 (Dowex, 등록상표) 타입 이온 교환 수지 (미국 미시건주 미들랜드 소재 다우 케미칼 코. (Dow Chemicals Co.))의 산 형태와 같은 양이온 이온 교환 수지이다. 바이오-래드 (Bio-Rad) AG-50W 수지 (미국 캘리포니아주 허큘레스 소재 바이오-래드 래버러토리스 (Bio-Rad Laboratories))가 더욱 바람직하다.

바람직한 온도 범위는 사용되는 용매 및 촉매 또는 촉진제에 따라 다르지만, 촉매 또는 촉진제를 사용할 때는 일반적으로 약 50 ℃ 내지 약 150 ℃이고 촉매 또는 촉진제를 사용하지 않을 때는 일반적으로 약 140 ℃ 내지 165 ℃이다. 만약 반응 혼합물이 미처 바람직한 온도에 도달하지 못했을 때에는 바람직한 온도에 도달할 때까지 반응 혼합물을 가열할 수 있다. 반응 시간은 반응 조건 및 원하는 수율에 따라 다르지만, 일반적으로 약 1 내지 약 48 시간이다. 반응 혼합물은 또한 교반될 수 있다.

대개 반응 속도는 고온에서 더 빠르지만, 선택성은 저온에서 더 높은 것으로 관찰된다. 저온에서는 반응 수율은 더 높지만 반응 속도가 너무 느려서 비실용적일 수 있다. 고온에서는 반응 속도가 빠르지만 또한 부반응 및 생성물의 분해로 인해 덜 선택적이 된다. 따라서, HMF의 수율을 가능한 한 최대화하기 위해, 반응 조건을 최적화시켜야 한다. 즉, 반응 속도가 충분히 빠른 동시에 원하는 생성물이 만족스러운 수율로 제조되는 온도 범위를 사용하여야 한다.

만약 본 발명의 불용성 촉매 또는 촉진제가 사용된다면, 다음 단계를 진행하기 전에 반응 혼합물에서 제거될 수 있다.

제거는 임의의 공지된 수단, 예컨대 여과 또는 원심분리 및 상층액분리에 의해 이루어질 수 있다. 반응 혼합물은 또한 제거 단계를 위해, 또는 산화 반응 단계를 진행하기 전에 냉각시켜 취급을 용이하게 할 수 있다. 제거된 후에, 촉매 또는 촉진제를 추가량의 제1 용매로 세척할 수 있다. 그 후에, 세척액을 제조된 HMF 용액의 손실을 최소화하기 위해 여액과 배합한다.

본 발명의 방법은 '1 용기' 반응으로서 수행된다. '1 용기' 반응은 본 방법의 최초 2 개 단계에서 형성된 HMF를 반응 혼합물로부터 단리하지 않음을 의미한다. 대신, 전체 반응 혼합물을 공정의 다음 단계에 사용한다. 1 용기 반응은 HMF 단리 단계에서 드는 노동력과 비용을 절감시킨다. 그러나, 당 업계의 숙련자는 본원의 방법을 계속하기 전에 HMF를 반응 혼합물로부터 단리할 수도 있음을 이해할 것이다.

이어서, 불균일계 촉매 및 산화제를 상기 형성된 반응 혼합물에 첨가한다. 이 시점에서 반응 혼합물에 추가적인 용매가 첨가되지 않는다는 점을 유념하는 것이 중요하다. '추가적인 용매'는 본 발명의 방법의 제1 단계에서 탄수화물 원료와 배합된 제1 용매와 다른 용매를 의미한다. 반응 혼합물의 건조가 유익할 수 있지만 필요한 것은 아니다.

촉매는 산화바나듐 또는 산화 인 바나듐 화합물을 포함한다. 다른 음이온 또는 리간드가 바나듐 화합물 중에 존재할 수 있다. 적합한 촉매로 $VO(PO_3)_2$, $(VO)_2P_2O_7$, 감마-$VOPO_4$, 델타-$VOPO_4$, $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$, $[(VO)_4(P_2O_7)_2(OCH_3)_4]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$, $[(VO)_{12}(C_6H_5PO_3)_8(OH)_{12}]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$, $(VO)_4(C_{12}H_{10}PO_2)_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_2$ 및 V_2O_5 가 포함되지만 이에 국한되지 않는다. 바람직한 촉매는 V_2O_5 및 $VOHPO_4 \cdot O.5H_20$이다.

본 발명의 방법의 산화제는, 바람직하게는 공기를 포함하지만 이에 국한되지 않는 산소 함유 기체 또는 기체 혼합물이다. 산소는 단독으로서도 또한 바람직한 산화제이다. 적합한 다른 산화제로는 과산화수소가 포함된다. 이어서, 반응 혼합물은 추가적인 용매의 첨가 없이 가열하여 HMF를 산화시켜 DFF를 제조한다. 반응 혼합물의 건조는 불필요하다.

바람직한 온도 범위는 사용되는 촉매에 따라 다르지만 약 100 ℃ 내지 200 ℃, 바람직하게는 약 140 ℃ 내지 160 ℃이다. 상기와 같이, 반응 속도는 고온에서 더 빠르지만, 선택성은 저온에서 더 높은 것으로 관찰된다. HMF에서 DFF로의 반응은 바나듐 화합물에 의해 촉매화되는 불균일계 반응이기 때문에, 대략 100% 전환에 도달하는데 소요되는 시간은 여러 인자들 중에서 특히 (i) 반응 온도, (ii) 교반 효율, (iii) 액체 상을 통한 공기/산소의 흐름, (iv) 사용된 촉매의 유형, (v) 촉매량, (vi) 제1 단계에서 생성된 물의 양 (다량의 물은 촉매 활성을 감소시킴), (vii) 촉매 분산성, (viii) 제1 단계에서 형성된 부산물에 의해 초래된 촉매 피 독의 존재 여부에 따라 달라진다. 반응 시간 또한 반응 조건 및 원하는 수율에 따라 달라지지만, 일반적으로 약 1 내지 약 24 시간이다. 반응은 공기 또는 산소 압력 하에서 수행될 수 있다. 교반을 이용할 수도 있다.

상기 형성된 DFF는 임의의 공지된 수단 (예를 들어, 액체-액체 추출법, DFF의 진공 증류/승화법, 물로 희석하여 디클로로메탄 등의 적합한 유기 용매로 추출하는 방법 등이 있으나 이에 국한되지 않음)에 의해 반응 혼합물로부터 임의로 단리될 수 있다. 만약 디메틸 술폭시드가 반응 혼합물 중에서 용매로 사용되었다면, 바람직한 방법은 톨루엔, 시클로헥산 또는 에테르 등의 용매를 사용하는 액체-액체 추출이다.

단리된 후에, DFF는 임의의 공지된 수단 (예를 들어, 진공 승화법, 디클로로메탄 중에서 실리카를 통한 여과법, 재결정법 및 속슬렛 (Soxhlet) 추출법 등이 있으나 이에 국한되지 않음)에 의해 정제될 수 있다. 디메틸 술폭시드가 반응 혼합물에 사용된 용매일 경우, 바람직한 정제 방법은 디클로로메탄, 및 헥산과 같은 포화 탄화수소의 혼합물을 사용하여 재결정화시키는 것이다. 속슬렛 추출법도 또한 반응 혼합물 중에 유기 용매가 사용되었을 때 바람직한 방법이다. 이 방법이 바람직한 유기 용매는 시클로헥산이다. 이 추출법에서, 외부 및 내부 거름통 사이에 실리카겔이 채워진 공간이 있는 이중 거름통 (dual-thimble)이 사용된다. 후자의 방법은 연속적이고, 고순도의 중합체 등급 DFF를 제조하는데 있어서 매우 편리하고 효율적이다.

실시예

이상으로 본 발명을 일반적으로 기재하였고, 명시되지 않는 한 본 발명을 제한하지 않으려는 의도 하에 본 발명의 예시를 위해 제공된 하기 실시예를 참고로 하여 본 발명이 보다 쉽게 이해될 것이다.

하기 약어가 본원에서 사용되었다:

$C_6H_5PO_3$ 페닐포스포네이트 (-2 음이온)

$C_8H_{12}N$ 2,4,6-콜리디늄 (+1 양이온)

$C_{12}H_{10}PO_2$ 디페닐포스피네이트 (-1 음이온)

DFF 디포르밀푸란

DMA 디메틸아세트아미드

DMF 디메틸포름아미드

DMSO 디메틸 술폭시드

GC 기체 크로마토그래피

HMF 2,5-(히드록시메틸)푸르푸랄

NMP N-메틸피롤리디논

TMU 테트라메틸우레아

일반적인 절차

DMSO (미국 위스콘신주 밀워키 소재 알드리치 케미칼 코. (Aldrich Chemical Co.), 무수물, 99.9%) 중의 과당 (미국 미주리주 세인트루이스 소재 시그마 케미칼 캄파니 (Sigma Chemical Company), > 99% (포도당 0.05% 미만)) 용액을 촉매/ 촉진제의 존재 또는 부재 하에서 교반하면서 가열하였다 (80 내지 160 ℃). 반응을 외부 표준물을 이용한 정량 GC 분석에 의해 모니터링하였다. 최고 수율을 달성한 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 필요시 여과한 후, 그대로, 즉 HMF 단리 없이 HMF에서 DFF로의 산화반응에 사용하였다. 산화반응을 위하여 바나듐 촉매를 첨가하고, 혼합물을 150 내지 165 ℃에서 액상을 통해 기포를 통과시키면서 강하게 교반하였다. GC 분석에 의해 산화반응을 모니터링하였다. HMF를 완전히 전환시킨 후에, DFF 생성물을 단리 및 정제하였다. DMSO와는 비혼화성이고 DFF는 가용성인 용매, 예를 들어, 시클로헥산, 에테르 및 톨루엔을 이용한 액체-액체 추출을 통해 단리를 수행하였다. 별법으로, 반응 혼합물을 물로 희석하고, DFF를 유기 용매, 예를 들어, 디클로로메탄으로 추출하였다. 단리한 후에, 상기와 같이 DFF의 진공 승화, 디클로로메탄-헥산으로부터의 재결정화, 또는 실리카에 시클로헥산을 통과시키는 이중-거름통 속슬렛 추출에 의해 정제하여 불순물 (예를 들어, 디메틸술폰)을 제거하였다.

실험 1

$VO(PO_3)_2$의 형성

황산바나듐 (IV) 수화물 2.35 g을 메탄올 100 ㎖에 용해시키고, 잘 교반하면서 85% 인산 2.31 g을 서서히 첨가하였다. 혼합물을 2 시간 동안 환류시킨 후, 회전증발시켜 진한 청색 오일을 수득하였다. 이어서, 오일을 개방 용기에서 180 ℃로 가열하여 잔류 산을 제거하고, 청색 고체를 아세톤으로 잘 세척하여 선명한 청색 분말을 수득하였다. 이어서, 분말을 700 ℃의 흐르는 질소 중에서 24 시간 동안 고체를 중간에 재분쇄하면서 가열하였다. 회수된 청회색 분말은 원하는 상과 일치하는 X-레이 회절 패턴을 나타냈다.

실험 2

$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$의 형성

오산화바나듐 15 g을 둥근 바닥 플라스크 중의 이소프로판올 900 ㎖에 슬러리화하고 85% 인산 38 g을 첨가하였다. 혼합물을 강하게 교반하고, 질소 하에서 24 시간 동안 환류하였으며, 그 동안 슬러리의 색은 미청색이 되었다. 청색 고체를 여과하고, 아세톤 세척에 의해 수집하고, 흡입 건조시켰다. 고체의 X-레이 회절 패턴은 기대한 상과 일치하였다.

실험 3

감마-$VOPO_4$의 형성

실험 2에서 제조된 물질 10 g을 청결한 석영 보트 (quartz boat) 중에 얇게 편 후, 느린 산소 흐름 (50 ㎖/분) 중에서 6 시간에 걸쳐 680 ℃로 가열하였다. 이어서, 샘플을 680 ℃에서 4 시간 동안 유지한 후, 질소 하에 냉각시키고 수집하였다. 황색 고체는 감마-$VOP0_4$와 일치하는 X-레이 회절 패턴을 나타냈다.

실험 4

델타-$VOPO_4$의 형성

샘플을 7.5 시간에 걸쳐 450 ℃로 가열하고 168 시간 동안 산소 흐름 중에 유지한 것을 제외하고는 실험 3의 방법을 반복하였다.

실험 5

테트라콜리디늄 염으로서 $(VO)_4(P_2O_7)_2(OCH_3)_4$의 형성

황산바나듐 (IV) 수화물 0.47 g을 콜리딘 3 ㎖ 및 메탄올 7 ㎖ 중에 용해시킨 후에 잠시 끓였다 (2 분 미만). 피로인산 0.18 g을 메탄올 5 ㎖ 중에 용해시키고, 고온의 용액에 산을 추가로 첨가하기 전에 임의의 침전물이 재용해되도록 서서히 첨가하였다. 용액을 3 분 동안 서서히 끓인 후, 개방 용기 중에서 냉각시켜 청색 결정을 형성시켰다. 청색 고체를 수집하고, 원하는 화합물이 형성되었는지 단일 결정 X-레이 회절에 의해 확인하였다.

실험 6

테트라콜리디늄 염으로서 $(VO)_{12}(PhPO_3)_8(OH)_{12}$의 형성

황산바나듐 (IV) 수화물 0.47 g을 건조 고체인 페닐포스폰산 0.32 g과 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 콜리딘 3 ㎖ 및 아세토니트릴 7 ㎖에 가열 및 교반하면서 용해시켰다. 완전히 용해되었을 때, 용액을 냉각시키고, 여과하여 청색 결정을 수집하였다. 청색 고체를 수집하고, 원하는 화합물이 형성되었는지 단일 결정 X-레이 회절에 의해 확인하였다.

실험 7

$(VO)_4(Ph_2P0_2)_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_2$의 형성

황산바나듐 (IV) 수화물 4.70 g을 질소가 채워진 글러브 박스 내부의 메탄올 25 ㎖에 용해시켰다. 콜리딘 10 ㎖를 교반하면서 첨가하고, 모든 것이 용해되어 균일한 청색 용액이 될 때까지 가열하였다. 용액이 거의 끓도록 가열한 후, 고온의 메탄올 10 ㎖ 중에 디페닐포스폰산 2.16 g을 용해시킨 다른 용액을 서서히 첨가하였다. 완전히 혼합되었을 때, 용액을 잠시 끓이고 냉각 및 결정화시켰다. 생성물의 짙은 청색 결정을 여과하여 수집하고, 단일 결정 X-레이 회절에 의해 확인하였다.

실험 8

실리카 상에서 $(VO)_2P_20_7$의 형성

실험 5에서 제조된 물질 12.3 g을 메탄올 50 ㎖ 중의 1,8-비스디메틸아미노-나프탈렌 8.5 g 용액에 슬러리화하였다. 혼합물에 뚜껑을 덮고, 모두 완전히 용해될 때까지 교반한 후, 용액 중에서 결정형 고체가 형성되기 시작할 때까지 용액을 증발시켰다. 고체를 여과하여 수집한 후에, 고체 10.42 g을 질소 하에서 메탄올 50 ㎖에 용해시켰다. 이 짙은 청색 용액을 실리카겔 분말 10 g에 첨가하고, 슬러리를 10 분 동안 교반한 후, 진공에서 건조되도록 증발시켰다. 청색 고체를 흐르는 공기 중에서 1 시간 동안 350 ℃로 가열하고, 생성된 회색 분말을 수집하고 X-레이 회절에 의해 분석하였다.

실시예 1

$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$를 촉매로 하여 과당으로부터 DFF를 제조

DMSO (50 ㎖) 중에 과당 (11.25 g; 62.4 mmol)을 용해시켰다. 이 용액에 아 세토니트릴을 사용한 세척 및 건조에 의해 활성화된 100 내지 200 메쉬 바이오-래드 양이온 교환 수지 AG-50W-X8 5 g을 첨가하였다. 혼합물을 110 ℃에서 5 시간 동안 교반한 후의 GC 분석은 HMF 수율 85%를 나타냈다. 용액을 냉각시키고, 수지를 여과하였다. 고체가 없는 어두운 색의 용액 (43 ㎖)에 실험 2에서 얻은 $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (0.39 g; 5 mol%)를 첨가하고, 혼합물을 150 ℃에서 기포를 통과시키면서 교반하였다. 반응을 GC에 의해 모니터링하였다. 13.5 시간 후 HMF의 완전한 전환이 관찰되었을 때, GC 분석은 과당 기준으로 DFF 수율 52%를 나타냈다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 디클로로메탄 (300 ㎖)으로 희석하고, 여과하고, 물 (3 × 100 ㎖)로 세척하고, 실리카에 통과시키고, 증발시켰다. 황색 결정형 고체로서 3.2 g (사용된 과당 기준으로 41%)의 조질의 DFF를 수득하였다. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 20 ℃), δ: 7.4 (s, 2H, 푸란 H), 9.8 (s, 2H, CHO). ^{13}C NMR(CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 120.4 (s, CH), 154.8 (s, qC), 179.7 (s, CHO).

질량 스펙트럼: m/z = 124.

실시예 2

V_2O_5를 촉매로 하여 과당으로부터 DFF를 제조

과당 (16.875 g; 93.7 mmol)을 DMSO (75 ㎖) 중에 용해시켰다. 이 용액에 물 및 메탄올로 미리 세척하고 건조시킨 100 내지 200 메쉬 (H^+ 형태) 바이오-래드 양이온 교환 수지 AG-50W-X8 3.75 g을 첨가하였다. 혼합물을 80 ℃에서 25.5 시간 동안 교반한 후의 GC 분석은 HMF 수율 77%를 나타냈다. 용액을 냉각시키고, 수지를 여과하였다. 고체가 없는 어두운 색의 용액 (73 ㎖)에 V_2O_5 (분말, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재 알파 에이사 (Alfa Aesar), 99.8%, 0.66 g; 5 mol%)를 첨가하고, 혼합물을 150 ℃에서 기포를 통과시키면서 교반하였다. 반응을 GC에 의해 모니터링하였다. 17 시간 후 HMF의 완전한 전환이 관찰되었을 때, GC 분석은 과당 기준으로 DFF 수율 67%를 나타냈다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 생성물을 단리하여 DFF 4.83 g (42%)을 수득하였다. ^1H NMR ($CDCl_3$, 20 ℃), δ: 7.4 (s, 2H, 푸란 H), 9.8 (s, 2H, CHO). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 120.4 (s, CH), 154.8 (s, qC), 179.7 (s, CHO). 질량 스펙트럼: m/z = 124.

실시예 3 내지 9

다양한 바나듐 촉매의 존재 하에서 DMSO 중의 HMF 시판용 샘플의 공기-산화

알드리치 (Aldrich)에서 얻은 HMF 시판용 샘플을 다양한 바나듐 촉매의 존재 하에서 공기-산화시켰다. 각각의 산화 반응은 DMSO 5 ㎖ 중에 바나듐 촉매 50 mg 및 HMF 103 mg을 용해시키고, 150 ℃에서 5 시간 동안 반응 혼합물을 통해 기포를 통과시켜 수행하였다. 반응을 GC에 의해 모니터링하였다. 본 실험의 상세한 내용을 표 1에 나타냈다. 하기 표는 사용된 촉매, DFF의 양, 반응 후에 검출된 HMF의 양, 및 HMF를 기준으로 한 DFF 수율을 나타낸다.

[표 1]

실시예	촉매	촉매 (mg)	촉매 (mmol)	DFF 수율 (mg/㎖)	DFF 수율 (%)	미반응 HMF (mg/㎖)
3	$VO(PO_3)_2$	50	0.2223	16.6	82	0
4	실리카 상의 $(VO)_2P_2O_7$ (1:1)	50	0.0812	9.16	45	7.1
5	감마-$VOPO_4$	50	0.3088	15.6	77	0
6	델타-$VOPO_4$	50	0.3088	16.4	81	0
7	$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$	50	0.2908	14	69	2.5
8	$[(VO)_4(P_2O_7)_2(OCH_3)_4]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$	50	0.0426	14.6	72	2.2
9	$[(VO)_{12}(C_6H_5PO_3)_8(OH)_{12}]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$	50	0.0186	14.4	71	0

실시예 10 내지 18

DMSO 중의 과당으로부터 생성된 HMF를 다양한 바나듐 촉매의 존재 하에서 공기-산화

우선 실시예 2에 기재된 바와 같이 DMSO 중의 과당으로부터 74%의 수율로 HMF를 제조하였다. 이어서, 수득된 DMSO 중의 HMF 용액을 여러 개의 동등한 부분들로 나누고, 여기에 산화반응을 촉매하기 위하여 서로 다른 바나듐 화합물 (5 mol%)을 첨가하였다. 1 기압, 150 ℃에서 반응을 수행하고, GC에 의해 모니터링하였다. 본 연구의 결과를 완전한 전환까지 걸리는 반응 시간, 및 HMF 기준 및 과당 기준으로 산출한 DFF 수율로서 표 2에 나타냈다.

[표 2]

실시예	바나듐 촉매 (5 mol%)	반응 시간 (시간)	HMF 기준 DFF 수율 (%)	과당 기준 DFF 수율 (%)
10	$VO(PO_3)_2$	19	49	36
11	실리카 상의 $(VO)_2P_2O_7$ (1:1)	16.5	60	44
12	감마-$VOPO_4$	19	56	41
13	델타-$VOPO_4$	13	60	44
14	$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$	13	61	45
15	$[(VO)_4(P_2O_7)_2(OCH_3)_4]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$	13	54	40
16	$[(VO)_{12}(C_6H_5PO_3)_8(OH)_{12}]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$	16.5	31	23
17	$(VO)_4[(C_6H_5)_2PO_2]_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_2$	16.5	47	35
18	V_2O_5	13	58	43

실시예 19 내지 24

다양한 용매 중에서 HMF (시판용)에서 DFF로 촉매 산화

다양한 용매 중에서 실시예 4를 반복하였다. HMF (0.345 g; 2.74 mmol)를 용매 3 ㎖ 중에 혼합하였다. 5 시간 동안 반응을 수행하였다. HMF가 크실렌에 불용성이기 때문에, 낮은 용해도에 의해 산화가 방지되는 것으로 보인다. 결과를 반응 후에 검출된 (GC에 의해) HMF 및 DFF의 양 및 HMF를 기준으로 산출한 DFF의 수율로서 표 3에 나타냈다.

[표 3]

실시예	촉매	용매	온도 (℃)	촉매량 (mg)	DFF (mg/㎖)	HMF (mg/㎖)	DFF 수율 (%)
19	V_2O_5	트리부틸인산	150	25	4.2	65.3	4
20	V_2O_5	디메틸포름아미드	150	25	4.2	76.5	4
21	V_2O_5	크실렌	140	25	ND	18.2	0
22	$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$	트리부틸인산	150	24	6.0	52.9	5
23	$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$	디메틸포름아미드	150	24	4.7	76.5	4
24	$VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$	크실렌	140	24	ND	77.0	0

실시예 25

과당 (16.875 g; 93.6 mmol)을 TMU (75 ㎖) 중에 용해시켰다. 이 용액에 물 및 메탄올로 미리 세척하고 건조시킨 100 내지 200 메쉬 (H^+ 형태) 바이오-래드 양이온 교환 수지 AG-50W-X8 3.75 g을 첨가하였다. 혼합물을 90 ℃ 질소 하에서 25.5 시간 동안 교반한 후의 GC 분석은 HMF 수율 44%를 나타냈다. 용액을 냉각시키고 수지를 여과하였다. 고체가 없는 어두운 색의 용액에 V_2O_5 (분말, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재 알파 에이사, 99.8%, 0.375 g)를 첨가하고, 혼합물을 140 ℃에서 기포를 통과시키면서 교반하였다. 반응을 GC에 의해 모니터링하였다. 16 시간 후 HMF가 완전한 전환이 관찰되었을 때, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 디클로로메탄 (200 ㎖)으로 희석하고 여과하였다. 고체가 없는 용액을 물 (4 × 200 ㎖)로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 증발시켰다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔)하여 DFF 3.7 g (32%)을 수득하였다. ^1H NMR ($CDCl_3$, 20 ℃), δ: 7.4 (s, 2H, 푸란 H), 9.8 (s, 2H, CHO). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 20 ℃), δ: 120.4 (s, CH), 154.8 (s, qC), 179.7 (s,

CHO). 질량 스펙트럼: m/z = 124.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
a) 탄수화물 원료를 제1 용매와 배합하는 단계,

b) 단계 (a)의 반응 혼합물을 2,5-히드로메틸푸르푸랄을 형성하기에 충분한 온도로 가열하는 단계,

c) 단계 (b)의 반응 혼합물에 산화제 및 촉매량의 바나듐 화합물을 첨가하는 단계, 및

d) 단계 (c)의 반응 혼합물을 2,5-디포르밀푸란을 형성하기에 충분한 온도로 가열하는 단계를 포함하며, 단계 (b), (c) 또는 (d) 이후에 추가적인 용매를 첨가하지 않는 2,5-디포르밀푸란의 제조 방법.

청구항 2.
제1항에 있어서, 탄수화물 원료가 과당 원료인 방법.

청구항 3.
제2항에 있어서, 과당 원료가 조질의 과당, 정제 과당, 과당을 함유하는 바이오매스 (biomass), 콘 시럽, 설탕 및 폴리프룩탄으로 구성되는 군에서 선택되는 방법.

청구항 4.
제1항에 있어서, 단계 (a)의 용매가 디메틸 술폭시드, 디메틸아세트아미드, 술폴란, N-메틸피롤리디논, 테트라메틸우레아, 트리부틸인산, 디메틸포름아미드, 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방법.

청구항 5.
제1항에 있어서, 단계 (a)의 용매가 디메틸 술폭시드, 테트라메틸우레아, 또는 이들의 조합인 방법.

청구항 6.
제1항에 있어서, 단계 (b)에서, 제1 반응 혼합물을 가열하여 제2 반응 혼합물을 형성하기 전에 제1 반응 혼합물에 촉매 또는 촉진제를 첨가하는 방법.

청구항 7.
제5항에 있어서, 촉매 또는 촉진제가 양이온 교환 수지인 방법.

청구항 8.
제5항에 있어서, 단계 (c) 이전에 제2 반응 혼합물로부터 상기 촉매 또는 촉진제를 제거하는 단계를 또한 포함하는 방법.

청구항 9.
제1항에 있어서, 단계 (c) 이전에 제2 반응 혼합물을 15 ℃ 내지 100 ℃로 냉각시키는 것을 또한 포함하는 방법.

청구항 10.
제1항에 있어서, 단계 (b)의 온도가 50 ℃ 내지 150 ℃인 방법.

청구항 11.
제1항에 있어서, 단계 (d)의 온도가 120 ℃ 내지 180 ℃인 방법.

청구항 12.
제1항에 있어서, 단계 (d)의 온도가 140 ℃ 내지 160 ℃인 방법.

청구항 13.
제1항에 있어서, 바나듐 화합물이 산화바나듐 또는 산화 인 바나듐으로 구성되는 군에서 선택되는 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 바나듐 화합물이 $VO(PO_3)_2$, $(VO)_2P_20_7$, $VOP0_4$, $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$, $[(VO)_4(P_2O_7)_2(OCH_3)_4]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$, $[(VO)_{12}(C_6H_5PO_3)_8(OH)_{12}]^{-4}[(C_8H_{12}N)_4]^{+4}$, $(VO)_4(C_{12}H_{10}PO_2)_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_2$ 및 V_2O_5 로 구성되는 군에서 선택되는 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 단계 (d)에서 형성된 2,5-디포르밀푸란을 단리하는 단계를 또한 포함하는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 단리된 2,5-디포르밀푸란을 정제하는 단계를 또한 포함하는 방법.