

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4804187号
(P4804187)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.

C07D 307/68 (2006.01)

F 1

C07D 307/68

請求項の数 12 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-88520 (P2006-88520)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成18年3月28日(2006.3.28)	(74) 代理人	100123788 弁理士 官崎 昭夫
(65) 公開番号	特開2007-261989 (P2007-261989A)	(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
(43) 公開日	平成19年10月11日(2007.10.11)	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
審査請求日	平成19年12月12日(2007.12.12)	(72) 発明者	三浦 俊成 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	柿沼 宏和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フラン環の2位および5位に、ヒドロキシメチル基、ホルミル基およびカルボキシル基のうちいずれか2つの官能基を有するフラン環化合物を、アルカリ性環境で、過マンガン酸金属塩により酸化する工程を有し、

前記アルカリ性環境が、アルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物のいずれか1種または2種以上を水に溶解させたアルカリ性水溶液の環境であり、

該アルカリ性水溶液中のアルカリのモル数が、前記フラン環化合物の2倍以上であることを特徴とするフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項2】

前記アルカリ性水溶液中のアルカリのモル数が、前記フラン環化合物の4倍以上であることを特徴とする請求項1記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項3】

前記アルカリ性水溶液中のアルカリのモル数が、前記フラン環化合物の10倍以上であることを特徴とする請求項2記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項4】

フラン環化合物を、アルカリ性水溶液に含有させて用いることを特徴とする請求項1から3のいずれか記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項5】

アルカリ金属の水酸化物として、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのいずれか1

種または2種を用いることを特徴とする請求項1から4のいずれか記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項6】

前記アルカリ性水溶液の使用量が、前記フラン環化合物1質量部に対し、5質量部以上、500質量部以下であることを特徴とする請求項1から5のいずれか記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項7】

過マンガン酸金属塩が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、銀から選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1から6のいずれか記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

10

【請求項8】

過マンガン酸金属塩が、カリウム、ナトリウム、カルシウムおよびバリウムから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項7記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項9】

フラン環化合物を含有するアルカリ性水溶液に過マンガン酸金属塩を添加することを特徴とする請求項1から8のいずれか記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項10】

過マンガン酸金属塩が固体状態であることを特徴とする請求項9記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

20

【請求項11】

フラン環化合物が、5-ヒドロキシメチルフルフラール、2, 5-ジホミルフラン5-ホルミルフラン-2-カルボン酸、および5-ヒドロキシメチルフラン-2-カルボン酸から選ばれるいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1から10のいずれか記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【請求項12】

1以上50以下の温度で行うことを特徴とする請求項1から11のいずれか記載のフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、穏やかな条件で、効率よく、高収率でフラン-2, 5-ジカルボン酸を得ることができるフラン-2, 5-ジカルボン酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フラン-2, 5-ジカルボン酸(FDCA)は医薬、農薬、殺虫剤、抗菌剤、香料、その他各種の分野の中間体として利用価値が高い。フラン-2, 5-ジカルボン酸の合成方法としては、活性炭に白金を担持させた触媒等を用い、酸素バブリングを行いながら塩基性水溶液中に5-HMFを滴下して、これを酸化する方法が報告されている(特許文献1、2および3)。また、活性炭に白金を担持させた触媒を用い、ジエチレングリコールジメチルエーテル/水中で5-HMFを酸素で酸化する方法が報告されている(特許文献2、3)。また、ジメチルスルホキシド(DMSO)中で硝酸または四酸化二窒素で5-HMFを酸化する方法が報告されている(非特許文献1)。更に、ピリジン塩基として、過マンガン酸カリウムで5-HMFを酸化する方法が報告されている(非特許文献2)。また、粘液酸をp-トルエンスルホン酸で脱水する方法が報告されている(非特許文献3)。

40

【0003】

しかしながら、上記特許文献1から3に記載される方法は、貴金属触媒を大量に使用し、アルカリ性条件で白金触媒が劣化し易く、触媒の再利用性が乏しいこと、反応時間が長く、生産単価が高くなる上、生産効率も低く、工業的生産への適用には問題がある。また

50

、特許文献 2、3 に記載される活性炭に白金を担持させた触媒を用い、ジエチレングリコールジメチルエーテル / 水中でアルカリを用いずに 5 - H M F を酸素で酸化する方法は、F D C A の生成率が著しく低い。

【 0 0 0 4 】

また、非特許文献 1 に記載される D M S O 中で硝酸または四酸化二窒素で 5 - H M F を酸化する方法は、高温での反応であるためエネルギー消費量が高く、F D C A の生成率が著しく低い。非特許文献 2 に記載されるピリジンを塩基として、過マンガン酸カリウムで 5 - H M F を酸化する方法は、反応時間が長く、生成率が 7 0 % となっている。また、(非特許文献 3) の粘液酸を p - トルエンスルホン酸で脱水する方法は、高温での反応であり、エネルギー消費量が高く、F D C A の生成率が 5 2 % と低い。

10

【特許文献 1】米国特許 3, 3 2 6, 9 4 4 号公報、第 3 頁、実施例 3 および 4

【特許文献 2】特開平 2 - 8 8 5 6 9 号公報、第 4 頁、実施例 3

【特許文献 3】米国特許 4, 9 7 7, 2 8 3 号公報、第 4 頁、実施例 3

【非特許文献 1】野口研究所時報、第 2 2 巻、2 4 頁から 2 6 頁

【非特許文献 2】T o n i E L H A J J 他著、Bulletin de la Societe de France、第 5 巻、1 9 8 7 年、「Synthese de l'hydroxymethyl-5 furanne carboxaldehyde-2 et de ses derives par traitement acide de sucres sur resines echangeuses d'ions」、第 8 6 0 頁、実験の部 C

【非特許文献 3】Lewkowski J. 著、Polish Journal of Chemistry、第 7 5 巻、2 0 0 1 年、「Convenient Synthesis of Furan-2,5-dicarboxylic Acid and Its Derivatives」

20

第 1 9 4 4 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明の課題は、高価な触媒を使用せずに、エネルギー消費量の低減を図り、穏やかな条件で効率よく定量的に F D C A を製造することができる F D C A の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、エネルギー消費量の低減を図り、穏やかな条件により、F D C A を製造する方法について鋭意研究した。その結果、特定の置換基を有するフラン環化合物を、アルカリ環境下で、過マンガン酸金属塩により酸化することにより、エネルギー消費量の低減を図り、穏やかな条件で、効率よく定量的に F D C A を製造することができることを見出した。かかる知見に基づき、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、フラン環の 2 位および 5 位に、ヒドロキシメチル基、ホルミル基およびカルボキシル基のうちのいずれか 2 つの官能基を有するフラン環化合物を、アルカリ性環境で、過マンガン酸金属塩により酸化する工程を有し、
前記アルカリ性環境が、アルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物のいずれか 1 種または 2 種以上を水に溶解させたアルカリ性水溶液の環境であり、
該アルカリ性水溶液中のアルカリのモル数が、前記フラン環化合物の 2 倍以上であることを特徴とするフラン - 2, 5 - ジカルボン酸の製造方法に関する。

40

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明のフラン - 2, 5 - ジカルボン酸の製造方法は、高価な触媒を使用せずに、エネルギー消費量の低減を図り、穏やかな条件で効率よく定量的に F D C A を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

本発明のフラン - 2, 5 - ジカルボン酸の製造方法は、フラン環の 2 位および 5 位に、

50

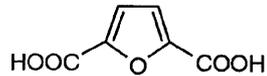
ヒドロキシメチル基、ホルミル基、カルボキシル基のうちのいずれか2つの官能基を有するフラン環化合物を、アルカリ性環境で、過マンガン酸金属塩により酸化する工程を有し、前記アルカリ性環境が、アルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物のいずれか1種または2種以上を水に溶解させたアルカリ性水溶液の環境であり、該アルカリ性水溶液中のアルカリのモル数が、前記フラン環化合物の2倍以上であることを特徴とする。

【0010】

本発明のフラン - 2, 5 - ジカルボン酸 (FDCA)

【0011】

【化1】



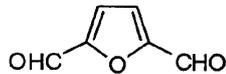
10

【0012】

の製造方法に用いるフラン環化合物としては、フラン環の2位および5位に、ヒドロキシメチル基、ホルミル基、カルボキシル基のいずれか2つの官能基を有し、反応性が高いものである。具体的には、2, 5 - ジホルミルフラン (DFF)、

【0013】

【化2】



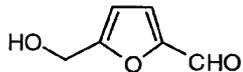
20

【0014】

5 - ヒドロキシメチルフルフラール (5 - HMF)、

【0015】

【化3】



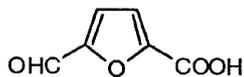
30

【0016】

5 - ホルミルフラン - 2 - カルボン酸 (CFF)、

【0017】

【化4】

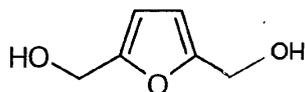


【0018】

2, 5 - ジ(ヒドロキシメチル)フラン、

【0019】

【化5】



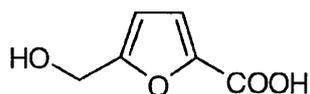
40

【0020】

5 - ヒドロキシメチルフラン - 2 - カルボン酸 (HMFA)

【0021】

【化6】



【0022】

である。これらのうち、特に、ホルミル基を有するものが好ましく、5 - ヒドロキシメチルフルフラール (5 - HMF)、2, 5 - ジホルミルフラン (DFF)、5 - ホルミルフラン - 2 - カルボン酸 (CFF)、および5 - ヒドロキシメチルフラン - 2 - カルボン酸 (HMFA) のいずれか1種または2種以上であることが好ましい。

10

【0023】

本発明のフラン - 2, 5 - ジカルボン酸の製造方法において、フラン環化合物をアルカリ性環境とする方法として、アルカリを使用する。使用するアルカリとしては、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物のいずれか1種または2種以上を用いる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを挙げることができ、アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。これらのうち、特に、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのいずれか1種またはこれらを組み合わせて使用することが好ましい。これらのアルカリは水溶液として用いる。

【0024】

これらアルカリの使用量としては、フラン環化合物1モルに対して2モル以上とすることにより、効率よく酸化反応を進行させることができる。アルカリ使用量がフラン環化合物1モルに対して4モル以上がより好ましく、更に好ましくは、10モル以上である。

20

【0025】

本発明のフラン - 2, 5 - ジカルボン酸の製造方法において使用する過マンガン酸金属塩としては、酸化力のある過マンガン酸金属塩であれば、いずれであってもよい。過マンガン酸金属塩としては、具体的には、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、亜鉛塩、銀塩等を挙げることができる。これらは1種または2種以上を組み合わせることができる。このような過マンガン酸金属塩は水溶液として反応系に添加してもよいが、原料の濃度の低下を抑制するため、固体状態で反応系に添加することが好ましい。

30

【0026】

過マンガン酸金属塩の使用量は、フラン環化合物によって適宜選択することができる。具体的には、フラン環化合物が5 - HMFの場合、5 - HMF 1モルに対して1モル以上5モル以下の範囲が好ましい。過マンガン酸金属塩の使用量が5 - HMF 1モルに対して1モル以上であれば、5 - HMFの総てのホルミル基、ヒドロキシメチル基を酸化することができる。また、過マンガン酸金属塩の使用量が5 - HMF 1モルに対して5モル以下であれば、フラン環化合物や生成物のFDCAの分解を抑制することができ、過マンガン酸金属塩の無駄な消費を抑制することができる。過マンガン酸金属塩の使用量が5 - HMF 1モルに対して1.5モル以上4モル以下の範囲であることがより好ましく、更に好ましくは、2モル以上3モル以下である。

40

【0027】

また、フラン環化合物がDFFの場合、過マンガン酸金属塩の使用量はDFF 1モルに対して0.7モル以上3.5モル以下の範囲が好ましい。過マンガン酸金属塩の使用量がDFF 1モルに対して0.7モル以上であれば、DFFの総てのホルミル基、ヒドロキシメチル基を酸化することができる。また、過マンガン酸金属塩の使用量がDFF 1モルに対して3.5モル以下であれば、フラン環化合物や生成物のFDCAの分解を抑制することができ、過マンガン酸金属塩の無駄な消費を抑制することができる。過マンガン酸金属塩の使用量がDFF 1モルに対して1.0モル以上2.8モル以下の範囲であることがよ

50

り好ましく、更に好ましくは、1.4モル以上2.1モル以下である。

【0028】

また、フラン環化合物がCFFの場合、過マンガン酸金属塩の使用量はCFF1モルに対して0.4モル以上2.0モル以下の範囲が好ましい。過マンガン酸金属塩の使用量がCFF1モルに対して0.4モル以上であれば、CFFの総てのホルミル基、ヒドロキシメチル基を酸化することができる。また、過マンガン酸金属塩の使用量がCFF1モルに対して2.0モル以下であれば、フラン環化合物や生成物のFDCAの分解を抑制することができ、過マンガン酸金属塩の無駄な消費を抑制することができる。過マンガン酸金属塩の使用量がCFF1モルに対して0.6モル以上1.6モル以下の範囲であることがより好ましく、更に好ましくは、0.8モル以上1.2モル以下である。

10

【0029】

また、フラン環化合物がHMFAの場合、過マンガン酸金属塩の使用量はHMFA1モルに対して0.7モル以上3.5モル以下の範囲が好ましい。過マンガン酸金属塩の使用量がHMFA1モルに対して0.7モル以上であれば、HMFAの総てのヒドロキシメチル基を酸化することができる。また、過マンガン酸金属塩の使用量がHMFA1モルに対して3.5モル以下であれば、フラン環化合物や生成物のFDCAの分解を抑制することができ、過マンガン酸金属塩の無駄な消費を抑制することができる。過マンガン酸金属塩の使用量がHMFA1モルに対して1.0モル以上2.8モル以下の範囲であることがより好ましく、更に好ましくは、1.4モル以上2.1モル以下である。

【0030】

20

本発明のフラン-2,5-ジカルボン酸の製造方法において、上記フラン環化合物、アルカリ、過マンガン酸金属塩を供給する順番としてはいずれであってもよいが、フラン環化合物を上記アルカリの水溶液に供給することが好ましい。アルカリ性水溶液の使用量は、フラン環化合物1質量部に対して、5質量部から500質量部の範囲が好ましい。5質量部以上であれば、反応温度の制御が容易であり、500質量部以下であれば、後処理を効率よく行う濃度とすることができる。10質量部から200質量部がよりに好ましく、50質量部から150質量部がさらに好ましい。その後、フラン環化合物を含有するアルカリ性水溶液に、過マンガン酸金属塩を添加することができる。

【0031】

このようなアルカリ性水溶液中での過マンガン酸金属塩によるフラン環化合物の酸化反応は、1 から50 で行うことができ、必要に応じて加熱することができるが、室温(25 前後)によることが、エネルギーの消費量の低減のため好ましい。

30

【実施例】

【0032】

以下に、本発明のフラン-2,5-ジカルボン酸の製造方法を具体的に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらに限定されるものではない。

【0033】

以下、実施例において使用した化合物は、以下の市販品を使用した。5-HMFはアルドリッチ社製試薬、純度99%、水酸化ナトリウムはキシダ化学社製、特級、純度96%、過マンガン酸カリウムはキシダ化学社製、特級、純度99.3%、2,5-ジホルミルフラン(DFP)は、東京化成社製、純度98%を使用した。

40

【0034】

[実施例1]

水(10g)に水酸化ナトリウム(958mg、23ミリモル)を溶解し、次いで5-HMF(126mg、1ミリモル)を加えた25 の溶液に、攪拌しながら過マンガン酸カリウムの結晶(363mg、2.3ミリモル)を加え、室温で10分間さらに攪拌を続けた。マンガン酸化物の沈殿をろ別し、ろ液に濃塩酸をpHが1以下になるように添加し、FDCAを沈殿させた。沈殿をろ過、水洗し、乾燥させFDCA(132mg、0.85ミリモル)を得た。単離収率は85%であった。

【0035】

50

[実施例 2]

5 - HMF を溶解する水を 5 g にし、過マンガン酸ナトリウム 363 mg に替えた他は、実施例 1 と同様に行った。得られた F D C A は 126 mg であった。単離収率は 81 % であった。

【 0036 】

[実施例 3]

過マンガン酸カルシウム 363 mg に替えた他は、実施例 1 と同様に行った。得られた F D C A は 124 mg であった。単離収率は 79 % であった。

【 0037 】

[実施例 4]

水 (10 g) に水酸化ナトリウム (958 mg) を溶解し、次いで 2, 5 - ジホルミルフラン (D F F) (124 mg) を加えた 25 の溶液に、攪拌しながら過マンガン酸カリウムの結晶 (242 mg) を加え、室温で 10 分間さらに攪拌を続けた。得られた F D C A は 139 mg であった。単離収率は 89 % であった。

【 0038 】

[比較例 1]

水酸化ナトリウム 43 mg を使用した他は、実施例 1 と同様に行った。得られた F D C A は 107 mg 得られ、単離収率は 69 % であった。

フロントページの続き

(72)発明者 河野 岳信
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 松久 裕英
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 岡部 佐知子

(56)参考文献 Bulletin de la Societe Chimique de France, 1987年, vol.5, p.855-860
第5版 実験化学講座17 有機化合物の合成V 酸化反応, 2004年 7月30日, p.33-43

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 307/68

WPI

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)

化学書資料館