

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 32420141152253

UDC\_\_\_\_\_

# 厦 门 大 学

## 硕 士 学 位 论 文

### 5-羟甲基糠醛合成含氮化合物的研究 Study on Synthesis of N-containing Compounds from 5 - Hydroxymethyl Furfural

王晓玉

指导教师姓名:	林鹿教授
专业名称:	材料工程
论文提交日期:	2017年04月
论文答辩日期:	2017年05月
学位授予日期:	2017年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017年05月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( 厦门大学能源学院生物质化学转化 )课题(组)的研究成果,获得( 厦门大学能源学院生物质化学转化 )课题(组)经费或实验室的资助,在( 厦门大学能源学院生物质化学转化 )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于  
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘 要

生物质被认为是唯一可以替代化石资源获取燃料、材料和化学品的可再生资源。作为生物质基重要平台化合物，5-羟甲基糠醛（HMF）由于其独特的化学结构引起了国内外广泛关注。含氮化合物可以广泛应用于制备医药中间体、护肤品、农药、精细化学品以及合成聚合物等；近年来，生物质基 5-羟甲基糠醛合成含氮化合物成为研究的热点。本论文提出了 HMF 合成含氮化合物的新方法，利用 Ritter 反应和还原胺化反应分别将 HMF 的羟基和醛基胺化，探讨了 HMF 合成 N-乙酰基-5-氨基甲基糠醛（NAMF）并进一步合成 2,5-二氨基甲基呋喃（BAF）的反应途径。

首先，研究了 HMF 在酸催化条件下与乙腈反应制备 NAMF 的途径。在反应温度 100 °C，加入三氟甲基磺酸与五氧化二磷的条件下反应 3 h，NAMF 的质量收率最高可达 90.1 %。温度过高，时间过长，酸含量过多会导致副反应加剧，副产物增多，目标产物质量收率下降；酸含量过低或酸强度弱不能完全催化反应，导致 NAMF 质量收率降低。该反应的反应路径可能为：首先 HMF 分子上连接羟基的碳原子在强酸性条件下在溶液中生成稳定的碳正离子，该碳正离子受到乙腈中氮原子的亲核进攻，生成一个腈鎓离子。然后第一步中生成的水进攻叁键碳原子，经过质子转移即得 NAMF。

其次，研究了 NAMF 在甲醇-氨水体系中以氨水为胺源，以氢气为氢源，在雷尼镍的催化下还原胺化制备 NBAF，并进一步水解合成 BAF 的途径。在 30% 的 NAMF 甲醇溶液（20 mL），氨水（5 mL），雷尼镍（0.05 g），氢气压力 15 bar，反应温度 120 °C，反应时间 3 h 的条件下，NBAF 的质量收率高达 90.3 %；当反应体系中氨水含量过高，体系中含水量增加，体系 pH 值升高，均导致 NBAF 质量收率会迅速下降。NBAF 制备 BAF 实验中，在反应温度 100 °C 的条件下反应 5 h，BAF 的质量收率最高可达 51.6 %。NAMF 还原胺化的可能反应途径为：NAMF 在甲醇-氨水反应体系中其分子中的醛基与氨气反应生成亚胺，然后亚胺在雷尼镍催化剂的催化下加氢生成伯胺；最后水解合成 BAF。

综上所述，本论文以 HMF 为原料，利用 Ritter 反应原理制备新型酰胺类化合

物NAMF，并进一步利用还原胺化反应和水解反应制备新型聚合物单体BAF。该反应过程，改变以往还原胺化法合成含氮化合物的途径，将氮原子引入到HMF中，为HMF合成含氮化合物提供新的思路，丰富了由HMF制备含氮化合物的产物。

**关键词：** 5-羟甲基糠醛；N-乙酰基-5-氨基糠醛；2,5-二氨基呋喃；Ritter 反应；还原胺化；生物质

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

In recent years, biomass is considered the only renewable resource on earth that can replace fossil resources for the production of fuel, materials and chemicals. As an important platform chemical derived from biomass, 5-Hydroxymethyl furfural (HMF) is attracting more and more attention owing to the unique chemical structure with both hydroxyl and aldehyde groups. Nitrogen compounds can be widely used in the preparation of pharmaceutical intermediates, skin care products, pesticides, fine chemicals and synthetic polymers. Recently, biomass-based HMF to nitrogen compounds has become a hot spot. In this study we report a new reaction pathway in which the hydroxyl group was aminated via Ritter Reaction followed by direct reductive amination of the aldehyde group.

Firstly, biomass-based HMF to N-acetyl-5-aminomethyl furfural (NAMF) in acetonitrile with the catalysis of acid was studied. According to the experiment results, the highest yield of NAMF was 90.1 % when the reaction was operated under 100 °C for 3h with trifluoromethanesulfonic acid. However byproducts increased and the target product yield decreased with the higher temperature, longer time and higher content of acid; lower content of acid and weaker acid lead to lower NAMF yield. The reaction path of the reaction maybe proposed as: In the presence of strong acids, carbocation could be formed in HMF, and be attacked by nitrogen atom in nitrile, then NAMF was assembled with further water attack as well as proton transfer.

Secondly, the direct reductive amination of NAMF with ammonia to N-acetyl-2,5-Bis(Aminomethyl) furan (NBAF) with Ni-Raney catalysts under mild conditions in methanol-liquid ammonia system was applied. Subsequently, hydrolysis was applied and BAF was obtained. 90.3 % NBAF yield could be obtained under the following reaction conditions: 30 mL 30% NAMF solution, 5 mL liquid ammonia, 0.05 g Ni-Raney, 15 bar H<sub>2</sub>, 120 °C, 3 h. Higher content of liquid ammonia, pH and content of water in the reaction system could lead to rapidly decline in NBAF yield.

Best yield of product was 51.6 % and obtained when the reaction was operated under 100 °C for 5 h in the hydrolysis reaction. Proposed mechanism of the reductive reaction was that the aldehyde group of NAMF was reductive aminated to primary amine with Ni-Raney catalysts under mild conditions in methanol-liquid ammonia system . Subsequently, hydrolysis was applied and 2,5-Bis(Aminomethyl) furan (BAF) was obtained.

Above all, NAMF was prepared with HMF via Ritter reaction method and further BAF was produced by reductive amination reaction and hydrolysis reaction. This study presents a simple way for preparing BAF from renewable biomass based HMF, which enriches the biorefinery concept from biomass.

**Key words:** 5-hydroxymethylfurfural; N-acetyl-5-aminomethyl furfural; 2,5-Bis(Aminomethyl) furan; Ritter reaction; reductive amination; biomass

目 录

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 生物质的转化利用 .....	1
1.3 生物质基平台化合物 5-羟甲基糠醛的研究进展 .....	3
1.3.1 5-羟甲基糠醛的制备 .....	3
1.3.2 5-羟甲基糠醛的应用 .....	6
1.4 5-羟甲基糠醛合成含氮化合物的研究进展 .....	7
1.5 Ritter 反应及其应用 .....	12
1.6 还原胺化反应及其应用 .....	13
1.7 本论文的选题意义和研究内容 .....	14
1.7.1 选题意义 .....	14
1.7.2 研究内容 .....	14
<b>第二章 酸催化转化 5-羟甲基糠醛制备 N-乙酰基-5-氨甲基糠醛</b> .....	15
2.1 引言 .....	16
2.2 材料与方法 .....	17
2.2.1 实验试剂及仪器 .....	17
2.2.2 N-乙酰基-5-氨甲基糠醛的合成 .....	17
2.2.3 产物分析 .....	17
2.3 结果与讨论 .....	20
2.3.1 反应温度和反应时间的影响 .....	20
2.3.2 三氟甲基磺酸用量的影响 .....	22
2.3.3 酸强度的影响 .....	23
2.3.4 三氟甲烷磺酸与五氧化二磷比例的影响 .....	24



2.3.5 5-羟甲基糠醛制备 N-乙酰基-5-氨基甲基糠醛的反应机理 .....	25
<b>2.4 N-乙酰基-5 氨基甲基糠醛的分离纯化及表征 .....</b>	<b>25</b>
2.4.1 N-乙酰基-5 氨基甲基糠醛的分离纯化 .....	25
2.4.2 N-乙酰基-5 氨基甲基糠醛的表征 .....	27
<b>2.5 本章小结 .....</b>	<b>31</b>
<b>第三章 雷尼镍催化 N-乙酰基-5-氨基甲基糠醛制备 N-乙酰基-2, 5-二氨</b>	
<b>甲基呋喃 .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 引言 .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2 材料与方法 .....</b>	<b>33</b>
3.2.1 实验试剂与仪器 .....	33
3.2.2 N-乙酰基-2,5-二氨甲基呋喃的合成 .....	35
3.2.3 产物分析 .....	33
<b>3.3 结果与讨论 .....</b>	<b>35</b>
3.3.1 反应温度的影响 .....	35
3.3.2 反应时间的影响 .....	37
3.3.3 氢气压力的影响 .....	40
3.3.4 甲醇与氨水比例的影响 .....	40
3.3.5 含水量的影响 .....	41
3.3.6 pH 值的影响 .....	42
3.3.7 NAMF 制备 NBAF 的反应机理 .....	44
<b>3.4 N-乙酰基-2,5-二氨甲基呋喃的分离纯化及表征 .....</b>	<b>45</b>
3.4.1 N-乙酰基-2,5-二氨甲基呋喃的分离纯化 .....	45
3.4.2 N-乙酰基-2,5-二氨甲基呋喃的表征 .....	45
<b>3.5 本章小结 .....</b>	<b>48</b>
<b>第四章 N-乙酰基-2, 5-二氨甲基呋喃水解制备 2, 5-二氨甲基呋喃</b>	
<b>.....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 引言 .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2 材料与方法 .....</b>	<b>49</b>
4.2.1 实验试剂与仪器 .....	50

4.2.2 反应步骤.....	50
4.2.3 产物分析.....	50
<b>4.3 结果与讨论.....</b>	<b>52</b>
4.3.1 水解剂的影响.....	52
4.3.2 反应温度和反应时间的影响.....	52
4.3.3 盐酸浓度的影响.....	53
<b>4.4 2,5-二氨基呋喃的分离纯化及表征.....</b>	<b>54</b>
4.4.1 2,5-二氨基呋喃的分离纯化.....	54
4.4.2 2,5-二氨基呋喃的表征 .....	55
<b>4.5 本章小结 .....</b>	<b>57</b>
<b>总结与展望.....</b>	<b>59</b>
<b>附录.....</b>	<b>63</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的研究成果.....</b>	<b>66</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>67</b>
<b>致谢.....</b>	<b>77</b>

<b>Chinese abstract</b> .....	I
<b>English abstract</b> .....	III
<b>Chapter 1 General introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 Conversion technologies of biomass</b> .....	1
<b>1.3 Research on biobased 5-hydroxymethylfurfural</b> .....	3
1.3.1 Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural .....	3
1.3.2 Application of 5-hydroxymethylfurfural .....	6
<b>1.4 Research on synthesis of Nitrogenous compounds by 5 - Hydroxymethyl Furfural</b> .....	7
<b>1.5 Ritter reaction and its application</b> .....	12
<b>1.6 Reductive amination and its application</b> .....	13
<b>1.7 Research significance and main contents</b> .....	14
1.7.1 Research significance.....	14
1.7.2 Main contents.....	14
<b>Chapter 2 Synthesis of N-Acetyl-5-Aminomethyl Furfural from 5-Hydroxymethyl Furfural by acid catalyst</b> .....	15
<b>2.1 Introduction</b> .....	16
<b>2.2 Materials and methods</b> .....	17
2.2.1 Experimental reagents and apparatus.....	17
2.2.2 Synthesis of N-Acetyl-5-Aminomethyl Furfural .....	17
2.2.3 Product analysis .....	17
<b>2.3 Result and discussion</b> .....	20
2.3.1 Effect of reaction temperature and time .....	20
2.3.2 Effect of trifluoromethane sulfonic acid loading.....	22

2.3.3 Effect of different acid .....	23
2.3.4 Effect of the ratio of TMFS to P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	24
2.3.5 Reaction mechanism for the conversion of HMF to NAMF .....	25
<b>2.4 Separation, purification and characterization of N-Acetyl-5-Aminomethyl Furfural.....</b>	<b>25</b>
2.4.1 Separation, purification of NAMF .....	25
2.4.2 Characterization of NAMF.....	27
<b>2.5 Conclusions .....</b>	<b>31</b>
<b>Chapter 3 Synthesis of N-Acetyl-2,5-Bis(Aminomethyl) Furan from N-Acetyl-5-Aminomethyl Furfural by Re-Ni.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2 Materials and methods.....</b>	<b>33</b>
3.2.1 Experimental reagents and apparatus .....	33
3.2.2 Synthesis of N-Acetyl-2,5-Bis(Aminomethyl) Furan .....	17
3.2.3 Product analysis .....	33
<b>3.3 Result and discussion.....</b>	<b>35</b>
3.3.1 Effect of reaction temperature.....	35
3.3.2 Effect of reaction time.....	37
3.3.3 Effect of H <sub>2</sub> pressure .....	40
3.3.4 Effect of the ratio of CH <sub>3</sub> OH and NH <sub>4</sub> OH.....	40
3.3.5 Effect of water content .....	41
3.3.6 Effect of pH.....	42
3.3.7 Reaction mechanism for the conversion of NAMF to NBAF.....	44
<b>3.4 Separation, purification and characterization of N-Acetyl-2,5-Bis(Aminomethyl) Furan.....</b>	<b>45</b>
3.4.1 Separation, purification of NBAF .....	45
3.4.2 Characterization of NBAF .....	45
<b>3.5 Conclusions .....</b>	<b>48</b>
<b>Chapter 4 Synthesis of 2,5-Bis(Aminomethyl) Furan from N-</b>	

<b>Acetyl-2,5-Bis(Aminomethyl) Furan</b> .....	49
<b>4.1 Introduction</b> .....	49
<b>4.2 Materials and methods</b> .....	49
4.2.1 Experimental reagents and apparatus.....	50
4.2.2 Synthesis of 2,5-Bis(Aminomethyl) Furan.....	50
4.2.3 Product analysis.....	50
<b>4.3 Result and discussion</b> .....	52
4.3.1 Effect of hydrolysis agent.....	52
4.3.2 Effect of reaction temperature and time.....	52
4.3.3 Effect of HCl concentration.....	53
<b>4.4 Separation, purification and characterization of 2,5-Bis(Aminomethyl) Furan</b> .....	54
4.4.1 Separation, purification of BAF.....	54
4.4.2 Characterization of BAF.....	55
<b>4.5 Conclusions</b> .....	57
<b>Conclusions and prospect</b> .....	59
<b>Appendix</b> .....	63
<b>Author's publications</b> .....	66
<b>References</b> .....	67
<b>Acknowledgement</b> .....	77

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

近年来,煤、石油和天然气等化石资源蕴藏量不断减少,而这些化石资源为当今社会提供了绝大多数的能源和有机化学品,因此,寻找一种能够替代化石资源的可再生资源越来越重要<sup>[1-3]</sup>。在替代化石能源的各种新能源中,可再生能源主要有风能、水能、太阳能、地热能和生物质能,但在这些可再生能源中,只有生物质能是以各种化合物和化学质能的形式存在,以工业体系和社会应用体系的角度分析,用生物质能替代化石能源有着天然的相关性<sup>[4]</sup>。生物质能源因其具有资源丰富、可再生、低污染等优点,使得其社会活动和人类生活中的价值不断提高。目前,全球每年形成的生物质达 1800 亿吨,含有能量  $3 \times 10^{18}$  KJ,相当于全球实际能源消费的 10 倍。在理想状态下,地球上的生物质潜力可达到实际能源消费的 180~200 倍<sup>[5]</sup>。美国、欧洲、中国、印度、泰国等森林覆盖面积大的农业国家,生物质资源完全可以满足能源和有机化学品的需要,这些国家对生物质转化利用也越来越重视<sup>[6-10]</sup>。

生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素三种组分组成,纤维素可以水解为多糖类化合物从而转化为高附加值的下游产品<sup>[11]</sup>;由于半纤维素组成的糖基多样化,葡萄糖、果糖、甘露糖以及阿拉伯糖等下游平台化合物可以从半纤维素水解制得<sup>[12]</sup>;木质素中含有丰富的芳香基团,故木质素催化转化可以制备芳香族化合物<sup>[13]</sup>。因此,生物质基化学品替代化石能源基化学品的应用具有重要的科学和研究意义。

### 1.2 生物质的转化利用

生物质在人类历史上使用时间最长,并仍然在大量使用,生物质能来源于生物质,最终又回归到生物质本身,这种可持续的循环使其达到零 CO<sub>2</sub> 排放,从而有效降低 CO<sub>2</sub> 温室效应,减缓环境污染<sup>[14]</sup>。化石能源蕴藏量不断减少使化石资源基化学品的产量也越来越少,生物液体燃料和生物质基化学品替代由化石资源

衍生的能源燃料和精细化学品越来越受到广泛的重视。以生物质为原料可以制备的精细化学品种类繁多，而且制备过程对环境友好，不污染环境，生物质基产品具有良好的生物降解性，这些优点为可持续发展提供了可行性，因此生物质精细化学品正面临着良好的历史发展机遇。

生物质种类繁多多样，类型复杂，因此，生物质能的转化利用技术相比于化石燃料来说更为复杂多样。生物质能源转化方法的研究工作主要有三大类，包括物理法、生物转化法以及化学转化法（图1.1）<sup>[15]</sup>。



图1.1 生物质转化的主要途径

Fig. 1.1 The main pathways for conversion of biomass

物理法转化技术主要是将无定型的生物质如木屑、秸秆、糠渣等利用固体成型技术压制成颗粒状、棒状、块状等燃料，以这种方式改善生物质原有的性能，

提高生物质的热效率。生物质进行生物转化可以制备高能量密度的气体和液体燃料，其中生物乙醇是目前生产量最大的生物燃料。化学转化技术主要分为催化转化和热化学转化，这种方法不仅可以得到液体燃料，也可以制备重要化学品。

生物质化学转化制备一系列具有竞争力的平台性化学品是目前提高生物质能源替代效率的重要途径。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，纤维素以1,4- $\beta$ -糖苷键连接葡萄糖单元组成，含有结晶结构的聚合物，其可以进行水解反应水解为葡萄糖以及5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸、甲酸等小分子副产物，同时，葡萄糖也可以进一步转化为高附加值的化学品如呋喃类化合物<sup>[16]</sup>；纤维素水解后进一步加氢还原可以得到甘露醇、山梨醇，水解氢解可以制备乙二醇、丙二醇等醇类化合物<sup>[17, 18]</sup>；而纤维素水解氧化可以得到葡萄糖酸<sup>[19]</sup>。半纤维素主要成分为聚木糖、葡糖甘露聚糖、甘露聚糖、木葡聚糖等组成，半纤维素水解产物主要是其组成成分的小分子化合物，例如木糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖以及它们的下游产物<sup>[20, 21]</sup>。木质素是由不同芳香基团和大量侧链结构组成，经过氧化反应后其可以断裂成脂肪酸和芳香酸；木质素在碱或酸的催化下可以分解为苯酚类化合物<sup>[22]</sup>。生物质平台化合物的最大优势在于可直接取代石油基化学品，并可用于下游产品的开发。其中，5-羟甲基糠醛（HMF）是一种重要的平台化合物，它可以由纤维素和半纤维素水解生成的葡萄糖或者果糖进一步脱水生成。HMF 结构中含有醛基和羟基，导致其化学性质非常活泼，可作为许多高附加值塑料和生物燃料的原材料，同时它也是重要了生物质基平台化合物。研究基于生物质中的纤维素、半纤维素和木质素高效转化方法对替代石油基化学品具有非常重要的意义。

### 1.3 生物质基平台化合物 5-羟甲基糠醛的研究进展

#### 1.3.1 5-羟甲基糠醛的制备

5-羟甲基糠醛又名5-羟甲基-2-呋喃甲醛、5-(羟甲基)-2-呋喃甲醛、5-羟甲基-2-糠醛、5-羟基甲基糠醛、5-羟基甲基呋喃甲醛，分子式为 $C_6H_6O_3$ ，其纯品为淡黄色固体，具有甘菊花味，低毒，具有吸湿性，常温常压下几乎不分解，易溶于水、乙醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃以及甲基异丁基酮等常规溶剂，其他物性参数如表1.1所示。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库