



催化氧化制备生物基有机二元酸研究进展

刘俊霞^{①②}, 马继平^①, 蔡嘉莹^{①②}, 马红^①, 杜中田^①, 徐杰^{①*}

① 催化基础国家重点实验室; 洁净能源国家实验室(筹); 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

② 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: xujie@dicp.ac.cn

收稿日期: 2014-10-09; 接受日期: 2014-10-30; 网络版发表日期: 2015-03-12

doi: 10.1360/N032014-00279

摘要 有机二元酸是重要的化工原料和聚酯单体. 以生物基平台化合物为原料, 发展催化氧化制备有机二元酸的新方法, 有可能提供一条不依赖化石资源制备有机二元酸的技术路线. 本文结合本研究组在该方向的近期研究进展, 阐述了苹果酸氧化裂解制备丙二酸(酯)、乙酰丙酸酯氧化裂解制备丁二酸(酯)、糠醛及 5-羟甲基糠醛等呋喃衍生物氧化裂解制备马来酸和马来酸酐、5-羟甲基糠醛选择氧化制备 2,5-呋喃二甲酸等反应, 探索了催化材料选取对催化氧化产物选择性控制的重要性, 并对生物质催化制备有机二元酸的研究及发展前景进行了分析.

关键词

生物质
催化氧化
分子氧
丙二酸
丁二酸
马来酸酐
2,5-呋喃二甲酸

1 引言

传统化工原料供给主要依赖石油等化石资源, 化石资源储量有限且不可再生, 其过度开采和使用造成的环境等问题已受到社会的极大关注. 减少对化石资源的依赖, 成为可持续发展的重要保障.

目前, 约 30% 的原油用于生产各类石油化工产品, 如“三苯”(苯、甲苯、二甲苯)和“三烯”(乙烯、丙烯、丁二烯)等. 有机酸是重要的有机化工原料. 例如, 二甲苯用于生产对苯二甲酸和邻苯二甲酸(酐); 苯用于生产己二酸、马来酸(酐)和富马酸; 丙烯用于生产丙烯酸(酯)等. 因此, 发展制备有机酸, 尤其是有机二元酸的新原料路线, 对于减少石油资源的消耗和依赖, 具有重要意义.

生物质是太阳能储存和转化利用的重要载体, 也是自然界可再生的有机碳资源, 储量丰富. 据估计, 自然界通过光合作用每年产生的生物质总量约 1700 亿吨^[1]. 原生生物质通常以大分子复合物形式存在. 例如, 植物细胞主要由纤维素、半纤维素和木质素构

成, 不同生物质中纤维素、半纤维素和木质素的含量不同^[2].

由于生物质组成和结构的复杂性, 将生物质直接转化制备化学品面临许多挑战. 以生物质为原料通过催化转化途径制备化学品有 2 种思路: (1) 将生物质直接降解, 得到小分子混合物, 然后进行分离和品质提升; (2) 将生物质大分子化合物转化为组成和结构确定的平台化合物^[3], 再将平台化合物转化为具有应用价值的化学品研究. 这些思路都受到科学界的极大关注.

将生物质资源高效合理利用, 需要确定转化路线、方法和技术, 必须思考下列问题: (1) 对生物质原料所具有的共性、组成和结构特征的认识; (2) 根据原料组成和结构特征对目标产品的定位; (3) 以此为基础, 确定的转化方法和技术路线.

生物质的特征是含有大量羟基等含氧官能团, 选择加氢制备低碳多元醇是利用生物质中已有羟基官能团的重要途径之一^[4-6]. 在加氢裂解方面, 本研究组^[7,8]开发了选择加氢催化新材料, 应用于丙三醇

催化转化制备 1,2-丙二醇过程, 为油脂加工和生物柴油副产物丙三醇的下游高值化利用提供了新的方法和技术. 开发的加氢裂解催化新材料, 应用于葡萄糖-山梨醇催化加氢裂解制备乙二醇、丙二醇等过程, 为生物基多羟基化合物的高效转化和利用提供创新思路和方法.

另一方面, 生物基平台化合物选择氧化制备有机酸, 特别是有机二元酸, 是合理利用生物质含氧基团的另一重要途径. 有机酸及其衍生物是重要的化工原料, 有机二元酸的两个羧基与二元醇发生酯化和聚合反应, 可生成聚酯高分子化合物, 如丁二酸和马来酸等, 在聚酯工业中具有重要应用.

本文结合本研究组在该方向的近期研究进展, 重点阐述以生物基平台化合物为原料, 利用已有的组成和结构, 采用分子氧催化氧化方法, 制备丙二酸(酯)、丁二酸(酯)、马来酸(酯)和 2,5-呋喃二甲酸等聚酯单体的研究进展, 并对利用生物质资源催化转化制备有机二元酸的发展前景进行了展望.

2 催化氧化制备有机二元酸(酯)研究

2.1 催化氧化裂解制备丙二酸二甲酯

2.1.1 丙二酸二甲酯的应用

丙二酸二甲酯是丙二酸的重要衍生物. 由于受相邻 2 个酯基的影响, 在丙二酸二甲酯分子结构中, 亚甲基上的氢原子比较活泼, 具有弱酸性, 丙二酸二甲酯可以发生水解、烷基化、酰基化、Knoevenagel 反应和 Michael 加成等化学反应, 在有机合成、医药、香料、染料等领域有广泛应用^[9].

2.1.2 C-C 键催化氧化裂解制备丙二酸二甲酯

氰化法和催化羰基化法是目前合成丙二酸二甲酯的 2 种重要路线^[9]. 氰化法是以氯乙酸为原料, 经中和、氰化、水解和酯化反应得到丙二酸二甲酯, 但该方法使用氯化物和氰化物, 反应过程中生成大量有毒的副产物. 催化羰基化法以氯乙酸酯为原料, 同时需贵金属或金属羰基化合物作为催化剂. 因此, 开发以生物基平台化合物为原料制备丙二酸二甲酯的新方法, 具有重要意义.

苹果酸是一种重要的生物基平台化合物, 可由糖类生物质经生物转化得到^[3]. 苹果酸的分子结构

中含有羧基和羟基等含氧官能团, 容易发生不同类型的转化反应. 苹果酸和丙二酸在分子结构上具有较大相似性, 可以通过 C-C 键的选择氧化断裂反应, 以苹果酸为原料转化制备丙二酸. 生物转化法可以实现苹果酸分子中的 C-C 键裂解, 如脱羧后生成丙酮酸^[10], 无法得到丙二酸产物.

本研究组^[11]报道了催化选择氧化苹果酸 C-C 键, 选择裂解制备丙二酸二甲酯的路线(图 1). 与生物转化法不同, 该路线是在磷钼钒杂多酸催化作用下, 以分子氧为氧源, 在甲醇溶剂中, 通过催化选择氧化过程, 实现了苹果酸分子中 C-C 键选择裂解, 丙二酸二甲酯选择性约为 68%. 研究表明, 磷钼钒杂多酸具有催化 C-C 键选择氧化裂解和酯化的双功能特征, 使苹果酸二甲酯直接氧化酯化为丙二酸二甲酯. 半缩醛是氧化 C-C 键断裂重要的中间体之一, 甲醇作为溶剂和酯化试剂有利于稳定氧化产物. 该方法以可再生的生物基平台化合物和分子氧为原料, 避免了使用氯化物和氰化物, 是具有发展潜力的制备丙二酸二甲酯的新方法.

2.2 催化氧化裂解制备丁二酸(酯)

2.2.1 丁二酸(酯)的应用

丁二酸是重要的有机化工原料, 在医药、食品、化工行业有广泛应用. 丁二酸通过酯化、脱水等化学反应可生成丁二酸二酯和丁二酸酐, 还可用于生产 1,4-丁二醇、四氢呋喃、 γ -丁内酯、吡咯烷酮等重要的化学品^[12].

丁二酸(酯)是合成聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的重要单体之一. 生物降解材料 PBS 具有良好的生物降解性、优异的力学性能、较好的耐热稳定性及加工性能^[13]. 国务院公布的“十二五”国家战略性新兴产业发展规划(国发[2012] 28 号)中提出, 要发展“聚丁二酸丁二醇酯等有机化工原料与工业生物材料”. 因此, 丁二酸(酯)的合成受到科学和工业界的重视.

2.2.2 C-C 键催化氧化裂解制备丁二酸(酯)

目前, 丁二酸(酯)的制备主要采用马来酸酐催化

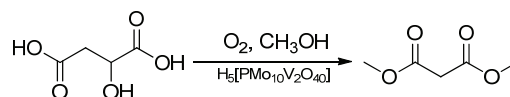


图 1 催化苹果酸氧化裂解制备丙二酸二甲酯

转化法, 该路线是以苯或丁烷为原料, 首先通过高温催化氧化得到马来酸酐, 再经加氢、酯化反应得到. 另一种制备丁二酸的方法是生物转化法, 这种技术路线以不依赖化石资源的糖类等化合物为原料, 显示出极大发展潜力^[14]. 目前, 生物技术的重点是如何降低微生物培养基成本、提高适应性、减少副产物及提高丁二酸盐收率等. 以生物质及其衍生物为原料, 催化分子氧氧化制备丁二酸酯的方法, 研究报道很少.

(1) 计量氧化剂催化氧化裂解糠醛的方法. 糠醛是重要的生物基平台化合物, 可由玉米芯等生物质资源经由水解、脱水反应得到. 2010 年, Tachibana 等^[15]报道了两步法将糠醛转化为丁二酸的思路(图 2), 以 NaClO_3 为氧化剂, 糠醛经催化选择氧化裂解得到富马酸, 再使用 Pd/C 催化剂, 经选择加氢, 得到丁二酸. Choudhary 等^[16,17]研究了双氧水为氧化剂, 催化呋喃衍生物通过 Baeyer-Villiger 反应生成酯, 进一步转化生成丁二酸(图 3).

(2) 分子氧催化氧化裂解乙酰丙酸(酯)的方法. 乙酰丙酸是具有重要工业开发价值的 12 种生物基平台化合物之一^[3], 可由纤维素、淀粉以及农林废弃物等生物质转化得到, 也可来源于糠醇、果糖、葡萄糖等水解过程^[18-21], 来源广泛, 将其转化为含氧化学品具有重要意义.

前人曾以双氧水为氧源, 催化氧化裂解乙酰丙酸. 例如, Ponsford 等^[22]以铜盐为催化剂, 催化乙酰丙酸氧化裂解制备丁二酸(图 4).

以分子氧为氧源的路线是具有发展前景和竞争力的技术路线. 1954 年, Dunlop^[23]对气相氧化裂解乙酰丙酸制备丁二酸的研究申请专利. 该研究以

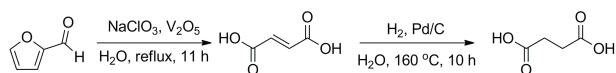


图2 催化糠醛氧化裂解制备丁二酸

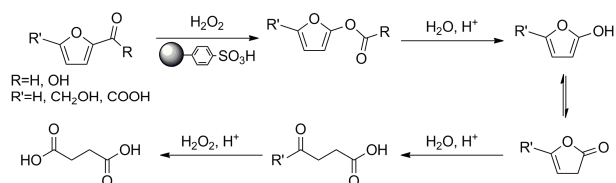


图3 H_2O_2 存在下 Amberlyst-15 催化呋喃衍生物氧化裂解制备丁二酸

V_2O_5 为催化剂, 在 365~390 $^{\circ}\text{C}$ 温度下, 催化乙酰丙酸气相氧化裂解为丁二酸(图 5). 此后, 该方法的后续研究, 以及以分子氧为氧源, C-C 键选择氧化裂解、尤其是液相氧化裂解制备丁二酸的研究, 未见文献报道. 如何实现温和条件下乙酰丙酸液相催化氧化裂解的研究, 成为该技术的发展趋势.

本研究组^[24]建立了一种分子氧对乙酰丙酸甲酯液相催化氧化裂解制备丁二酸二甲酯的新方法. 乙酰丙酸甲酯的催化氧化过程中, 既可发生氧化脱羧等副反应, 也可发生不同位置 C-C 键的裂解; 而仅有羰基与甲基之间的 C-C 键选择氧化裂解反应, 才能选择性地生成丁二酸. 本研究组以 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 氧气为氧化剂, 催化乙酰丙酸甲酯 C-C 键选择氧化裂解制备丁二酸二甲酯(图 6). 在温和反应条件下(90 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 MPa O_2), 乙酰丙酸甲酯的转化率达到 95.3%, 丁二酸二甲酯收率达到 58.6%. 这一研究为生物质资源优化利用制备有机二元酸酯提供了创新路线和方法. 研究还发现, 二氧化碳的生成量远大于丁二酸酯的量(二氧化碳收率 87%). 这与乙酰丙酸甲酯的自身结构特殊性有关, 因为乙酰丙酸甲酯羰基两侧的 C-C 键都可以发生断裂, 产物分别为丁二酸单甲酯和二氧化碳, 乙酸和丙二酸单甲酯. 丙二酸单甲酯在反应条件下会进一步发生 C-C 键的氧化断裂生成乙酸和二氧化碳.

2.3 催化选择氧化裂解制备马来酸(酐)

2.3.1 马来酸(酐)的应用

马来酸酐(顺丁烯二酸酐)是重要的有机化工原料

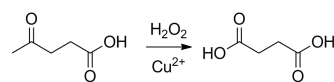


图4 催化乙酰丙酸氧化裂解制备丁二酸

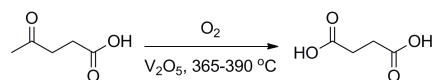


图5 催化乙酰丙酸气相氧化裂解制备丁二酸

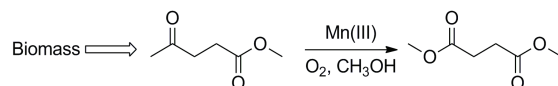


图6 催化乙酰丙酸甲酯氧化裂解制备丁二酸二甲酯

料,是三大酸酐(邻苯二甲酸酐、乙酸酐、马来酸酐)之一,可用于生产丁二酸、富马酸、1,4-丁二醇、 γ -丁内酯、四氢呋喃、吡咯烷酮等化学品,在合成树脂、医药、农药和助剂等行业都有重要的应用^[25].

2.3.2 C-C 键催化氧化裂解制备马来酸(酐)

苯氧化和丁烷氧化是生产马来酸(酐)的主要原料路线^[26].该路线依赖石油基原料,经高温催化氧化反应实现.以生物基平台化合物为原料,通过催化选择氧化裂解制备马来酸(酐),是具有创新的新技术路线.

马来酸(酐)可以通过糠醛、5-羟甲基糠醛等呋喃基衍生物的氧化裂解方法得到.2011年,尹国川研究组^[27,28]报道了分子氧氧化裂解糠醛制备马来酸的方法.2011年,本研究组^[29]报道了分子氧催化氧化裂解5-羟甲基糠醛制备马来酸(酐)的方法,这是已知最早的关于分子氧液相氧化裂解生物基平台化合物制备马来酸酐的报道.

2012年,Alonso-Fagúndez等^[30]还报道了一种高温气相氧化裂解方法.以 $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,在320℃高温下催化糠醛气相氧化裂解得到马来酸酐,收率为73%(图7).

尹国川研究组^[27]报道了催化糠醛液相氧化 C-C 键选择裂解制备马来酸的方法(图8).当采用硝酸铜和磷酸盐催化剂时,马来酸的收率和选择性分别为49.2%和51.7%,糠醛转化率达95.2%.他们^[28]还报道了磷钼杂多酸在水油两相体系催化糠醛 C-C 键选择氧化裂解转化为马来酸研究.反应起始阶段,底物糠醛主要分布在有机相,反应时糠醛通过相平衡逐渐释放到水相,并在水相发生氧化反应.在四氯乙烷和水的两相体系中,糠醛转化率为50.4%,马来酸的选择性为68.6%.反应过程中原料糠醛主要在有机相,而产物马来酸主要在水相,容易实现产物分离与原料的循环再利用.后续机理研究显示,以 $\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为催化剂时,主要反应路径中加氧化反应起始于糠醛5号位的夺氢^[31],5-乙酰基呋喃酮和马来酸酐会同时生成.

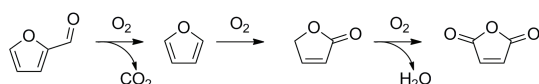


图7 $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化糠醛气相氧化制备马来酸酐

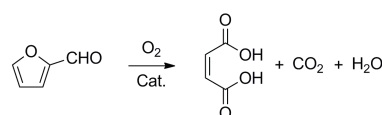


图8 催化糠醛液相选择氧化制备马来酸

2011年,本研究组^[29]报道了液相催化氧化裂解制备马来酸酐的新方法,该方法采用的原料为生物基平台化合物5-羟甲基糠醛,该化合物可以由纤维素、葡萄糖、果糖等碳水化合物制取.该方法以 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 为催化剂,在90℃下反应,5-羟甲基糠醛转化率为99%,马来酸酐的收率为52%(图9).研究表明,5-羟甲基糠醛中羟甲基的氧化和C-C键的氧化断裂都可以发生,在0.1 MPa氧气压力下,5-羟甲基糠醛中羟甲基的氧化占主导,主要产物是2,5-二甲酰基呋喃;而在较高氧气压力下,如1.0 MPa,容易发生C-C键催化氧化裂解反应生成马来酸酐.与常见的芳香醛(如苯甲醛)不同,2,5-二甲酰基呋喃在该氧化体系中并不会被氧化成2,5-呋喃二甲酸;实验表明,2,5-二甲酰基呋喃和2,5-呋喃二甲酸也不易发生C-C键的氧化断裂反应,因此2,5-二甲酰基呋喃和2,5-呋喃二甲酸不是生成马来酸酐的关键中间体.

2.4 5-羟甲基糠醛催化选择氧化制2,5-呋喃二甲酸

2.4.1 2,5-呋喃二甲酸在聚酯合成中的应用

2,5-呋喃二甲酸是以呋喃环结构为基础的有机二元酸,与大宗化学品对苯二甲酸的分子结构相比,具有诸多的相似性(图10).例如,都是含有环状结构的有机二元酸,且环状共轭电子的数目相同.Gandini等^[32]对2,5-呋喃二甲酸的下聚产品聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)进行了研究.本研究组^[33]对2,5-呋喃二甲酸与不同二元醇均聚和共聚制备聚酯材料进行了研究,发现呋喃基聚酯材料的热性质与芳香基聚酯材料相近,并且可通过共聚方法进行调变.2,5-呋喃二甲酸

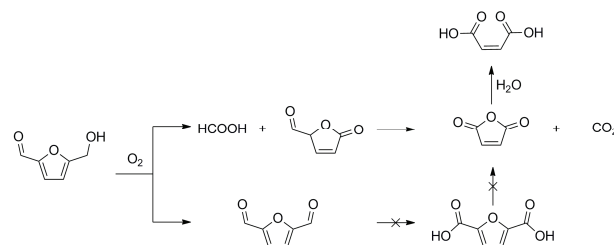


图9 催化5-羟甲基糠醛选择氧化裂解制备马来酸酐

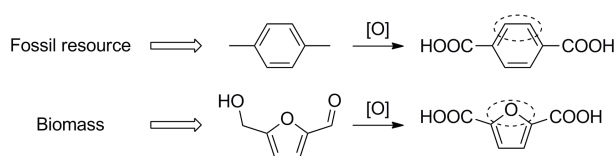


图 10 2,5-呋喃二甲酸与对苯二甲酸结构对比

被认为是具有发展前景的聚酯单体之一。

2.4.2 催化选择氧化制备 2,5-呋喃二甲酸

2,5-呋喃二甲酸和 2,5-二甲酰基呋喃是 5-羟甲基糠醛选择氧化的重要下游产物。本研究组^[34-36]发现,在温和条件下, $\text{VOSO}_4/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 体系能高选择性催化 5-羟甲基糠醛得到 2,5-二甲酰基呋喃,转化率和选择性均达 99% 以上。研究表明,五价钒物种是 5-羟甲基糠醛选择氧化的活性物种, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 在反应条件下可分解生成 NO_x , 并促进 VOSO_4 氧化为五价钒活性物种,形成氧化-还原催化循环, NO_x 对于活性钒物种的循环、以及催化 5-羟甲基糠醛高效氧化转化具有重要贡献;而 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 组分对提高产物 2,5-二甲酰基呋喃的稳定性有利,是实现催化氧化高选择性的关键^[37]。

2,5-呋喃二甲酸是催化 5-羟甲基糠醛中羟基和醛基选择氧化的产物。传统方法是采用过量高锰酸钾或铅化合物氧化 5-羟甲基糠醛制备 2,5-呋喃二甲酸^[38]。但计量氧化法需消耗大量氧化剂,并生成大量副产物。

分子氧作为氧化剂是具有竞争力的催化 5-羟甲基糠醛选择氧化制备 2,5-呋喃二甲酸的技术路线。本研究组^[39]利用 HY 分子筛刚性超笼结构的限制作用合成了粒径为 1 nm 的 Au/HY 催化剂,用于水相催化选择氧化 5-羟甲基糠醛,5-羟甲基糠醛转化率和 2,5-呋喃二甲酸选择性均达 99% 以上。该研究以分子氧为

氧源,实现了水相催化氧化 5-羟甲基糠醛,显示出良好的发展前景。

3 结语

有机二元酸是重要的石油化工产品,在聚酯合成等领域具有广泛应用。以生物基平台化合物为原料,研究催化转化制备有机二元酸及其衍生物的新路线和新方法,具有重要的科学意义和应用背景。

本文结合自身研究工作试图对生物基平台化合物催化氧化制备有机二元酸的进展进行回顾,以期对相关研究提供参考。以苹果酸催化氧化裂解制备丙二酸二甲酯、糠醛等呋喃衍生物和乙酰丙酸(酯)催化氧化裂解制备丁二酸(酯)、5-羟甲基糠醛等呋喃衍生物催化氧化裂解合成马来酸及马来酸酐、以及 5-羟甲基糠醛催化选择氧化制备 2,5-呋喃二甲酸等为例,重点探索生物基平台化合物在催化转化制备有机二元酸过程中的共性问题,尤其是关注分子氧为氧源、C-C 键催化氧化裂解过程,为相关研究提供参考信息。

合理和高效利用生物质资源是一项有意义的长期任务,生物质催化转化过程与石油化工中催化过程有许多相似和可借鉴之处,但又不尽相同,工业应用的案例还很少,有许多关键科学问题还不清楚,这需要从原料特征和产品定位等不同角度来理解、认识转化过程的本质。就生物基平台化合物催化氧化制备有机二元酸过程而言,更应在催化剂体系的研究上取得突破,如廉价金属、非金属体系等催化材料;用水相溶剂替代有机溶剂,实现无碱、无卤素条件下的选择氧化和氧化裂解。这些方面的研究及进展,都将对生物质催化氧化制备有机二元酸的应用起到重要的作用,也将是生物质体系催化氧化研究的发展趋势。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21233008, 21303183, 21473184)资助,特此致谢。

参考文献

- 1 Zoebelin H. *Dictionary of Renewable Resources*. Weinheim: Wiley, 2001
- 2 Jin ZF, Katsumata KS, Lam TBT, Iiyama K. Covalent linkages between cellulose and lignin in cell walls of coniferous and nonconiferous woods. *Biopolymers*, 2006, 83: 103-110
- 3 Werpy T, Petersen G. *Top Value Added Chemicals from Biomass*. Oak Ridge: U.S. Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, 2004. No.: DOE/GO-102004-1992
- 4 Ma JP, Yu WQ, Wang M, Jia XQ, Lu F, Xu J. Advances in selective catalytic transformation of polyols to value-added chemicals. *Chinese J*

Catal, 2013, 34: 492–507

- 5 Yang YL, Du ZT, Ma JP, Lu F, Zhang JJ, Xu J. Biphasic catalytic conversion of fructose by continuous hydrogenation of HMF over a hydrophobic ruthenium catalyst. *ChemSusChem*, 2014, 7: 1352–1356
- 6 Song Q, Wang F, Xu J. Hydrogenolysis of lignosulfonate into phenols over heterogeneous nickel catalysts. *Chem Commun*, 2012, 48: 7019–7021
- 7 Yu WQ, Zhao J, Ma H, Miao H, Song Q, Xu J. Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni–Ce/AC catalyst: promoting effect of Ce on catalytic performance. *Appl Catal A*, 2010, 383: 73–78
- 8 Zhang JJ, Lu F, Yu WQ, Chen JZ, Chen S, Gao J, Xu J. Selective hydrogenative cleavage of C–C bonds in sorbitol using Ni–Re/C catalyst under nitrogen atmosphere. *Catal Today*, 2014, 234: 107–112
- 9 Strittmatter H, Hildbrand S, Pollak P. Malonic acid and derivative. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley, 2007
- 10 Ji DB, Wang L, Hou SH, Liu WJ, Wang JX, Wang Q, Zhao ZB. Creation of bioorthogonal redox systems depending on nicotinamide flucytosine dinucleotide. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20857–20862
- 11 Liu JX, Du ZT, Yang YL, Lu TL, Lu F, Xu J. Catalytic oxidative decarboxylation of malic acid into dimethyl malonate in methanol with dioxygen. *ChemSusChem*, 2012, 5: 2151–2154
- 12 Fumagalli C. Succinic acid and succinic anhydride. In: Kroschwitz J, Home-Grant M, eds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Ed. New York: John Wiley and Sons, 1997
- 13 Bechthold I, Bretz K, Kabasci S, Kopitzky R, Springer A. Succinic acid: a new platform chemical for biobased polymers from renewable resources. *Chem Eng Technol*, 2008, 31: 647–654
- 14 Kamm B, Gruber PR, Kamm M. Biorefineries-industrial processes and products. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley, 2006
- 15 Tachibana Y, Masuda T, Funabashi M, Kunioka M. Chemical synthesis of fully biomass-based poly(butylene succinate) from inedible-biomass-based furfural and evaluation of its biomass carbon ratio. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 2760–2765
- 16 Choudhary H, Nishimura S, Ebitani K. Metal-free oxidative synthesis of succinic acid from biomass-derived furan compounds using a solid acid catalyst with hydrogen peroxide. *Appl Catal A*, 2013, 458: 55–62
- 17 Choudhary H, Nishimura S, Ebitani K. Highly efficient aqueous oxidation of furfural to succinic acid using reusable heterogeneous acid catalyst with hydrogen peroxide. *Chem Lett*, 2012, 41: 409–411
- 18 Maldonado GMG, Assary RS, Dumesic JA, Curtiss LA. Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6981–6989
- 19 Van de Vyver S, Thomas J, Geboers J, Keyzer S, Smet M, Dehaen W, Jacobs PA, Sels BF. Catalytic production of levulinic acid from cellulose and other biomass-derived carbohydrates with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3601–3610
- 20 Weingarten R, Conner WC, Huber GW. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7559–7574
- 21 Szabolcs Á, Molnár M, Dibó G, Mika LT. Microwave-assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: an essential step in biomass conversion. *Green Chem*, 2013, 15: 439–445
- 22 Ponsford AP, Smedley-Maclean I. The oxidation of the fatty dibasic acids and of laevulinic acid by hydrogen dioxide in presence of a cupric salt. *Biochem J*, 1934, 28: 892–897
- 23 Dunlop AP. Preparation of succinic acid. US Patent, 2676186, 1954-04-20
- 24 Liu JX, Du ZT, Lu TL, Xu J. Conversion of levulinate into succinate through catalytic oxidative carbon-carbon bond cleavage with dioxygen. *ChemSusChem*, 2013, 6: 2255–2258
- 25 Felthouse T, Burnett J, Mitchell S, Mummey M. Maleic anhydride, maleic acid and fumaric acid. In: Kroschwitz J, Home-Grant M, Eds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Ed. New York: John Wiley and Sons, 1997
- 26 Weissmehl K, Arpe HJ. *Benzene Derivatives*. In: *Industrial Organic Chemistry*. 4th Ed. Weinheim: Wiley, 2008
- 27 Shi S, Guo HJ, Yin GC. Synthesis of maleic acid from renewable resources: catalytic oxidation of furfural in liquid media with dioxygen. *Catal Commun*, 2011, 12: 731–733
- 28 Guo HJ, Yin GC. Catalytic aerobic oxidation of renewable furfural with phosphomolybdic acid catalyst: an alternative route to maleic acid. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17516–17522
- 29 Du ZT, Ma JP, Wang F, Liu JX, Xu J. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to maleic anhydride with molecular oxygen. *Green Chem*,

- 2011, 13: 554–557
- 30 Alonso-Fagúndez N, Granados ML, Mariscal R, Ojeda M. Selective conversion of furfural to maleic anhydride and furan with $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1984–1990
- 31 Lan JH, Chen ZQ, Lin JC, Yin GC. Catalytic aerobic oxidation of renewable furfural to maleic anhydride and furanone derivatives with their mechanistic studies. *Green Chem*, 2014, 16: 4351–4358
- 32 Gandini A, Silvestre AJD, Neto CP, Sousa AF, Gomes M. The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): an alternative material based on renewable resources. *J Polym Sci Pol Chem*, 2009, 47: 295–298
- 33 Ma JP, Pang Y, Wang M, Xu J, Ma H, Nie X. The copolymerization reactivity of diols with 2,5-furandicarboxylic acid for furan-based copolyester materials. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3457–3461
- 34 Du ZT, Miao H, Ma H, Sun ZQ, Ma JP, Xu J. Trace water-promoted oxidation of benzylic alcohols with molecular oxygen catalyzed by vanadyl sulfate and sodium nitrite under mild conditions. *Adv Synth Catal*, 2009, 351: 558–562
- 35 Ma JP, Du ZT, Xu J, Chu QH, Pang Y. Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran, and synthesis of a fluorescent material. *ChemSusChem*, 2011, 4: 51–54
- 36 Du ZT, Liu JX, Lu TL, Ma YY, Xu J. Studies on the roles of vanadyl sulfate and sodium nitrite in catalytic oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen. *Sci China Chem*, 2015, 58: 114–122
- 37 Jia XQ, Ma JP, Wang M, Du ZT, Lu F, Wang F, Xu J. Promoted role of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ on aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran over VOSO_4 . *Appl Catal A*, 2014, 482: 231–236
- 38 Toshinari M, Hirokazu K, Takenobu K, Hirohide M. Method for producing furan-2,5-dicarboxylic acid. US Patent, 20070232815, 2007-03-07
- 39 Cai JY, Ma H, Zhang JJ, Song Q, Du ZT, Huang YZ, Xu J. Gold nanoclusters confined in a supercage of Y zeolite for aerobic oxidation of HMF under mild conditions. *Chem-Eur J*, 2013, 19: 14215–14223

Advances in catalytic synthesis of bio-based dicarboxylic acid

Junxia Liu^{1,2}, Jiping Ma¹, Jiaying Cai^{1,2}, Hong Ma¹, Zhongtian Du¹, Jie Xu^{1*}

1 State Key Laboratory of Catalysis; Dalian National Laboratory for Clean Energy; Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

2 University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: xujie@dicp.ac.cn)

Abstract: Dicarboxylic acid is of great importance in chemical industry and widely used as polyester monomer. Exploration of novel method for catalytic synthesis of dicarboxylic acid from biomass-derived platform molecules could provide a fossil resource independent route. Herein, catalytic oxidation of malic acid into malonate, levulinate/furfural into succinate, and furfural/5-hydroxymethylfurfural into maleic acid (anhydride) through oxidative C–C bond cleavage are reviewed on the basis of the authors' recent work. Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-diformylfuran/2,5-furandicarboxylic acid are also described. Furthermore, the prospects of synthesis of dicarboxylic acid using bio-based platform molecules as feedstocks are also outlooked.

Keywords: biomass, catalytic oxidation, molecular oxygen, malonic acid, succinic acid, maleic anhydride, 2,5-furandicarboxylic acid