希土類金属を含むポリタングステン酸を触媒に用いた過酸化水素によるシクロヘキセンからアジピン酸への酸化反応（２）

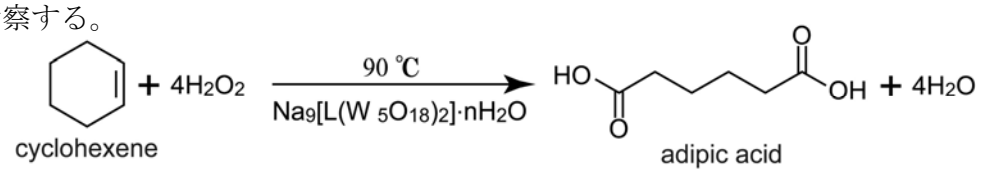
（中部大学）○森　真亜知・石川　英里

Oxdation of Cyclohexene to Adipic Acid with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxotungstolanthanoate (2) (*Chubu University*) ○Maachi Mori, Eri Ishikawa

The $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ (L = rare earth) sodium salts notably exhibited high catalytic activity for the formation of adipic acid from cyclohexene with hydrogen peroxide under organic solvent-free and phase transfer reagent-free conditions. The reaction mixture can be easily reused with renewed cyclohexene and hydrogen peroxide to produce adipic acid in high yield. The catalytic activity of this reaction system was maintained even if we reused it several times. In this study, we suggest the reaction mechanism based on the results of $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ system.

Keywords : Polyoxotungstate; Rare earth metal; Adipic Acid; Oxidation; Catalyst

ナイロン 6, 6 の原料であるアジピン酸は、工業的にはシクロヘキサンからシクロヘキサノンやシクロヘキサノールを経て、これらを硝酸酸化して生産されている。その際、亜酸化窒素が大量発生することが問題になっている。当研究室ではこれまでに $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ (L= 3 価の希土類金属イオン) のナトリウム塩が酸化触媒として、有機溶媒も相関移動触媒も用いずに、30%過酸化水素水とシクロヘキセンのみの反応系で、高選択的にアジピン酸合成を促進させることを報告してきた（**スキーム 1**）。今回、本触媒反応系が容易に再利用することが可能であることを確認した。$Na_9[L(W_5O_{18})_2]\cdot nH_2O$ を触媒に用い、触媒量を 300 μmol として反応温度を 90 ℃で 3 時間加熱還流させた反応溶液から析出したアジピン酸を濾別し、触媒が残存している濾液に新たに 30 % 過酸化水素水とシクロヘキセンを加えて 90 ℃で 24 時間加熱還流させると、初回と同様に 80%以上の収率でアジピン酸が生成した。4 回程度までは同作業を繰り返しても高収率でアジピン酸が生成するが、5 回目以降は急激にアジピン酸の収率が低下した。これは、複数回 30 % 過酸化水素水を加えることによって反応系中の水の量が増加して相対的に触媒濃度が低くなったためであり、触媒自体の活性は低下していなかった。^{13}C NMR スペクトルのデータ等を基に、Eu を含む $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2]\cdot 32H_2O$ を触媒として用いた酸化反応の結果を中心に反応機構について考察する。



スキーム 1. 過酸化水素によるシクロヘキセンからアジピン酸への酸化反応

© The Chemical Society of Japan