

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 (3)

(中部大学) ○佐々木 北斗・石川 英里

Oxidation of Cyclohexene to Adipic Acid with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxotungstolanthanoate (3) (Chubu University) ○Hokuto Sasaki, Eri Ishikawa

We have reported a process using a 30 % hydrogen peroxide aqueous solution as an oxidant to convert cyclohexene to adipic acid in the presence of sodium salts of $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ (L = rare earth). $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ also promoted oxidation of several kinds of cycloalkane to dicarboxylic acid. This study compares catalytic activity of $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ (L = La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Y^{3+}) for oxidation of cycloalkane under organic solvent-free and phase transfer reagent-free conditions.

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

アジピン酸はナイロン-6,6の原料として現代の化学工業に重要な物質である。その工業的製法はシクロヘキサンを原料とした硝酸酸化法が主流であるが、高温高压を反応条件とすることや、副生する二酸化窒素が環境汚染物質であることが問題となっている。本研究室では希土類金属を含む $Na_nH_{(9-n)}[L(W_5O_{18})_2] \cdot mH_2O$ ($L = La^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Y^{3+}$) (図1) が相間移動触媒も有機溶媒も用いずに、過酸化水素とシクロヘキセンのみが存在する水溶液中でシクロヘキセンの酸化反応を促進させ、ワンステップ、高収率でアジピン酸が生成することを見出した。 $Na_nH_{(9-n)}[L(W_5O_{18})_2] \cdot mH_2O$ ($L = Eu^{3+}, La^{3+}, Y^{3+}$) はシクロオクテンに関しても同様に、過酸化水素を酸化剤としてジカルボン酸であるスベリン酸まで酸化反応を促進させた。しかしシクロヘキセンの酸化と比べてシクロオクテンの酸化反応に対する触媒活性は低く、La を骨格に取り込んだ $Na_9[La(W_5O_{18})_2] \cdot 32H_2O$ を触媒に用いて反応温度を 90 °C で加熱還流した場合、シクロヘキセンを反応させた場合は反応時間 3 時間で収率 85% でアジピン酸が得られたのに対して、シクロオクテンを反応させた場合は反応時間を 24 時間としても得られたスベリン酸の収率は 22 % であった。このように反応溶媒や相間移動触媒を用いずに酸化反応を促進させる本触媒反応系は、基質と触媒の親和性が触媒効率に大きく影響することが示された。今回は、触媒が含有する希土類金属の種類や反応させる基質の違いによって触媒活性がどのように変化したか、や ^{13}C NMR スペクトルなどの結果から考察した反応機構について報告する。

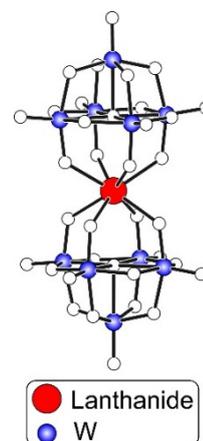


図1 $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ の構造