

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 (4)

(中部大院¹・中部大²) ○松井 佑哉¹・森 真亜知¹・佐々木 北斗¹・近藤 紘章¹・石川 英里²

Oxidation of Cyclohexene to Adipic Acid with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxotungstolanthanoate (4) (¹Graduate School of Engineering, Chubu University, ²Chubu University) ○Yuuya Matsui,¹ Maachi Mori,¹ Hokuto Sasaki,¹ Hiroaki Kondou,¹ Eri Ishikawa²

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). Recently, we succeeded isolation of peroxotungstate from the reaction system catalyzed by $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 32H_2O$. In this work, we evaluate the possibility which this compound is the true active catalyst.

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

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、高選択的にナイロン6, 6の原料であるアジピン酸の生成を促進させることを報告してきた。今回、 $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 32H_2O$ を触媒として用いた反応系から二核のペルオキシタングステン酸イオンである $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ をカリウム塩として単離することに成功し、単結晶X線構造解析をした ($K_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, Crystal data; Triclinic, $\overline{P1}$, $a=6.279(4)$, $b=9.629(6)$, $c=11.219(6)$, $\alpha=78.54(3)$, $\beta=80.44(3)$, $\gamma=73.64(3)$, $V=13767(6)$, $Z=2$)。この事実から $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ (L = 3価の希土類金属イオン) は触媒反応系において、その骨格構造が $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ に変化した後、このペルオキシタングステン酸イオンが真の触媒活性種として機能していると推測した。これまでも $K_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ は、水溶液中で過酸化水素を酸化剤とするアリルアルコールのエポキシ化反応を促進させることが報告されている¹⁾。本研究では液体クロマトグラムや¹³C NMRスペクトルなどのデータを基に、 $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ と希土類金属イオンがどのようにシクロヘキセンの酸化反応に関与するのかを考察する。

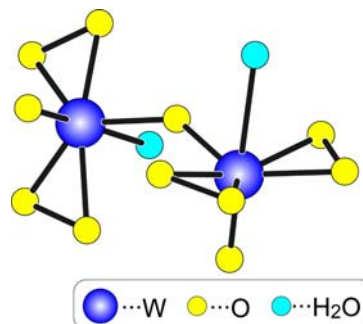


Figure1. The structure of $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$.

1) K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi, and N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1193-1196.