

## 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 (5)

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

Oxidation of Cyclohexene to Adipic Acid with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxotungstolanthanoate (5) (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Chubu University, <sup>2</sup>Chubu University) ○Hiroaki Kondou,<sup>1</sup>Hokuto Sasaki,<sup>1</sup>Maachi Mori,<sup>1</sup>Yuuya Matsui,<sup>1</sup>Eri Ishikawa<sup>2</sup>

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 catalytic process of the  $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}/H_2O_2/cyclohexene$  system is primarily evaluated and interpreted based on results obtained from <sup>13</sup>C NMR spectra and HPLC analysis.

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

$[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$  (L=3 価の希土類金属イオン) のナトリウム塩は、過酸化水素水とシクロヘキセンのみの反応系でアジピン酸合成を促進する。希土類金属イオンとして  $La^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  を骨格に取り込んだ  $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$  を触媒に用いた場合、その触媒活性には大きな違いは見られなかった (Table 1)。しかし  $La^{3+}$  を骨格に取り込んだ  $Na_6H_3[La(W_5O_{18})_2] \cdot 31H_2O$  を触媒に用いた場合は、触媒濃度を高くすると (Table 1 の反応条件において触媒量を 300  $\mu$ mol 以上)、反応系全体がゲル化して、希土類金属イオンの種類が酸化反応に影響を与えることが確認された。また最近、当研究室では  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 32H_2O/H_2O_2/cyclohexene$  の反応系から真の触媒活性種と推測される、ペルオキソタングステン酸イオン  $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$  の単離に成功した。触媒反応中  $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$  と希土類金属イオンの相互作用がイオンの種類によってどのように変化するかを  $Eu^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  イオンを共存させた反応系におけるシクロヘキセンの酸化反応を、液体クロマトグラフィーと <sup>13</sup>C NMR スペクトル測定によって追跡し、その反応機構を考察する。

**Table 1.** Conversion of cyclohexene to adipic acid by  $H_2O_2$  with various catalysts. Reaction conditions: cyclohexene (20 mmol),  $H_2O_2$  (100 mmol), catalyst (300  $\mu$ mol), reaction time (3h), 90 °C.

Catalyst	Yield[%]	Catalyst	Yield[%]
$Na_6H_3[La(W_5O_{18})_2] \cdot 31H_2O$	85	$Na_9[Tb(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$	83
$Na_6H_3[Sm(W_5O_{18})_2] \cdot 28H_2O$	83	$Na_9[Dy(W_5O_{18})_2] \cdot 33H_2O$	80
$Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 32H_2O$	87	$Na_9[Tb(W_5O_{18})_2] \cdot 35H_2O$	80
$Na_8H[Gd(W_5O_{18})_2] \cdot 30H_2O$	82		