

〈一般研究課題〉 希土類を骨格に含むポリタングステン酸を触媒とした  
環境に優しいアジピン酸合成法の開発

助成研究者 中部大学 石川 英里



## 希土類を骨格に含むポリタングステン酸を触媒とした 環境に優しいアジピン酸合成法の開発

石川 英里  
(中部大学)

## Oxidation of Cyclohexene to Adipic Acid with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxotungstolanthanoate

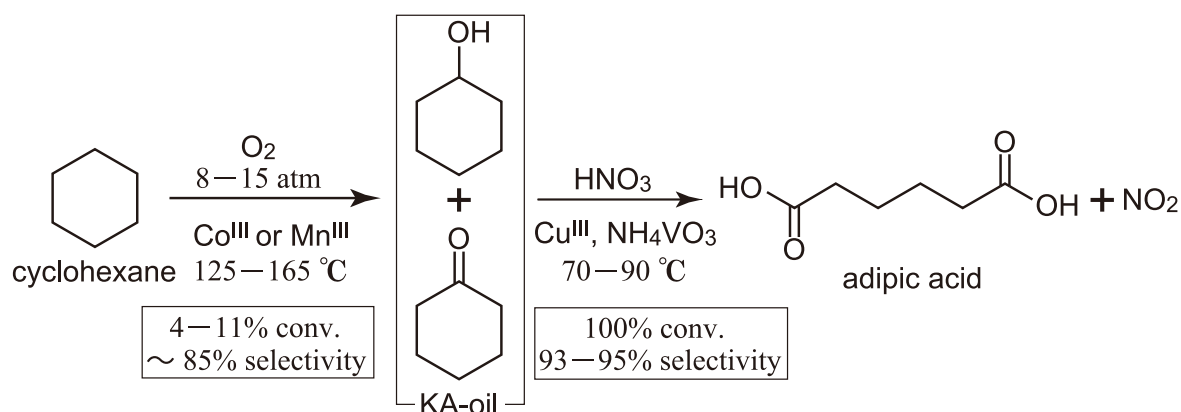
Eri Ishikawa  
(Chubu University)

### Abstract :

Acidic acid, an important industrial chemical, is used as a precursor for synthesizing nylon-6,6. The industrial production of adipic acid involves nitric acid oxidation of a cyclohexanone and cyclohexanol mixture; however, harmful  $N_2O$  is released as a by-product during this process. This study reports 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  $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$  ( $L=La^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+},$  and  $Y^{3+}$ ). At 90 °C in 3 h, the cyclohexene conversion rate was >80 % and the selectivity for adipic acid was >90 %. The  $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$  ( $L= La^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+},$  and  $Y^{3+}$ ) sodium salts notably exhibited high catalytic activity for the formation of adipic acid under organic solvent-free and phase transfer reagent-free conditions.

### 1. 研究の目的

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不可欠な物質であり、年間350 t以上が生産されている。その工業的製法はScheme 1に示したようにシクロヘキサンを原料とした硝酸酸化法が主流である。この合成法は反応条件に高温高压を必要とすること、シクロヘキサンからKAオイルへの酸化の転化率が4~11 %と低いこと、硝酸酸化によって生成する二酸化窒素が深刻な環境汚染物質であることが大きな問題となっている。



Scheme 1. Industrial processes of adipic acid production.

最近、本研究室では $\text{Na}_9[\text{L}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (L = 3価の希土類金属イオン) (Fig. 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反応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を生成することに成功した (Scheme 2)。過酸化水素は反応した後、副生成物として水のみが生じる安全な酸化剤であり、本触媒は毒性のない元素だけで構成され、廃棄まで考慮してもクリーンな触媒反応系である。またアジピン酸は水への溶解度が低く、反応終了後に反応溶液を低温にすると無色透明の結晶として析出する。 $\text{Na}_9[\text{L}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は水への溶解度が非常に高

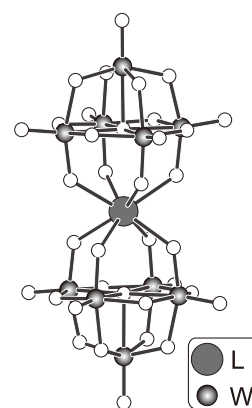
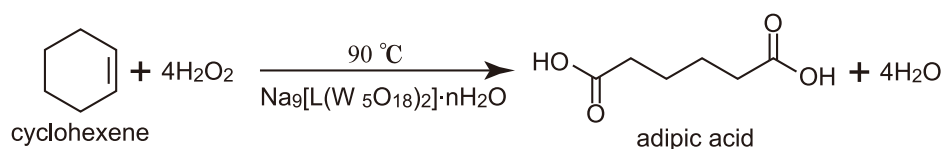


Fig. 1. Structure of  $[\text{L}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ .



Scheme 2. Oxidation process of cyclohexene to adipic acid with  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

いため、アジピン酸と同時に固体として析出することはなく、反応溶液を濾別して軽く洗浄するだけで純度の高いアジピン酸を単離できた。本触媒反応系は有機溶媒を用いず、反応物であるシクロオクテンと過酸化水素水(30%水溶液を使用)のみで反応溶液を構成しているので、酸化反応は有機相と水相が完全に分離した二相系で進行する。一般にこのような二相系で触媒反応を促進させるためには、触媒が二相間を行き来することを仲介する相間移動触媒を共存させる必要がある。相間移動触媒として  $[\text{CH}_3(n-\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+$  のような長鎖のアルキル基を持つ4級アンモニウムイオンを使用することが多い。しかし相間移動触媒として4級アンモニウムを用いた場合、4級アンモニウムは析出したアジピン酸に強く吸着する。アジピン酸に4級アンモニウムが混在するとナイロン-6,6への重合反応は阻害されるため、4級アンモニウムを用いた場合、生成したアジピン酸の念入りな洗浄や再結晶を必要とする。しかし本反応系では触媒である $\text{Na}_9[\text{L}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はナトリウム塩のまま、相間移動触媒を使用しなくても高い触媒活性を示したので、得られたアジピン酸の精製を簡

略化することができる。また非常にシンプルな反応系であることから、触媒反応系を特別な処理をしなくても複数回リユースすることが可能であった。

今回、 $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  を触媒に用いた反応系の結果を中心に他の希土類金属 ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) を用いた場合との比較などについても報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1. 触媒合成

希土類金属イオンとして  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  を骨格に取り込んだ  $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  [1,2]、 $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{NaCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  [3]、 $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  [4]、 $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  [5]、 $\text{Na}_8\text{H}[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  [6]、 $\text{Na}_9[\text{Y}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  [7] に関しては既報の方法に従って合成し、KBrペレット法で測定したIRスペクトルによって定性したものを実験に用いた。 $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  を取り込んだ  $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  [5] の合成法を参考に、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をそれぞれ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に変更して合成した。KBrペレット法で測定したIRスペクトルによって  $[\text{L}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  構造の形成を確認し、蛍光X線分析による元素分析とTG-DTAを用いた熱重量分析によって分子式を決定したものを実験に用いた。

### 2-2 酸化反応

$\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  を触媒に用いた実験方法を示す。アジピン酸合成は、次の条件を基準とした。 $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (300  $\mu\text{mol}$ ) を30%過酸化水素水(100 mmol, 10 mL)に完全に溶解させた後にシクロヘキセン(20 mmol, 1 mL)を加え、この溶液を3時間、一定速度で攪拌しながら90℃で加熱還流した。加熱還流した反応溶液を一晩、4℃で静置すると無色透明な微結晶としてアジピン酸が析出した。生成したアジピン酸の定性はKBrペレット法で測定したIRスペクトルによって行った。析出したアジピン酸は吸引ろ過によって濾別し、減圧したデシケーター内で十分に乾燥させてから重量を測定し、その重量を基に本反応系におけるアジピン酸生成の収率を求めた。

## 3. 実験結果

### 3-1. 最適な反応条件

触媒としてユーロピウムEuを骨格に取り込んだ  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  を用いて、反応時間、反応温度、攪拌速度などをパラメーターとしてアジピン酸合成を行った結果をTable 1に示す。加熱還流前の反応溶液は水相と有機相の二相に分離した状態にある。本反応において特に反応温度の影響は大きく、50℃で加熱した反応溶媒にはシクロヘキセンが残存し、アジピン酸が存在しないことが $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルの測定から明らかとなり、アジピン酸の生成には90℃以上の加熱が必要であった(Lane 3、Lane 4)。また相関移動触媒を用いない本反応系は、触媒と酸化剤である過酸化水素が存在する水相にシクロヘキセンを物理的に拡散させる必要があり、攪拌速度を増大させるに従って生成するアジピン酸の収率も増加した(Lane 1、Lane 2、Lane 3)。ところで本反応系が十分進行するためには、シクロヘキセンの物質量の4倍量以上の過酸化水素を必要とした。その上で、反応物であるシクロヘキセン20 mmol に対して触媒量を100  $\mu\text{mol}$  から 300  $\mu\text{mol}$  共存させた場

合、触媒量が増えるに従って酸化反応速度は増大し、反応時間を短縮することが可能であった (Lane 3、Lane 5、Lane 6)。一方で触媒量を100  $\mu\text{mol}$ 以下にすると反応時間を長くしても、アジピン酸は十分に生成しなかった。

Table 1. Conversion of cyclohexene to adipic acid by  $\text{H}_2\text{O}_2$  with  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ .  
Reaction conditions: cyclohexene (20 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 mmol)

|        | Catalyst [ $\mu\text{mol}$ ] | Stirring [rpm] | Temp [ $^\circ\text{C}$ ] | Time [hour] | Yield [%] |
|--------|------------------------------|----------------|---------------------------|-------------|-----------|
| Lane 1 | 100                          | 0              | 90                        | 3           | 2         |
| Lane 2 | 100                          | 500            | 90                        | 3           | 14        |
| Lane 3 | 100                          | 1500           | 90                        | 3           | 63        |
| Lane 4 | 100                          | 1500           | 50                        | 5           | 0         |
| Lane 5 | 100                          | 1500           | 90                        | 5           | 81        |
| Lane 6 | 300                          | 1500           | 90                        | 3           | 87        |

### 3-2. 希土類金属の種類による反応性の違い

希土類金属として $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  を取り込んだ  $[\text{L}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  を触媒に用いた場合の結果を Table 2 に示す。それぞれの触媒活性は、概ね  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  と大きな違いはなかったが、セリウムCeを骨格に取り込んだ触媒を用いた場合には全くアジピン酸が生成されなかった。一般に希土類金属は +3 価の酸化状態が安定だが、セリウムCeに関しては +3 価も +4 価も安定に存在し、実際に  $\text{Ce}^{3+}$  を取り込んだ  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{NaCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Ce}^{4+}$  を

取り込んだ  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  の両方の構造が報告されており、これらは同じ基本骨格を持つことが確認されている。これらを触媒とした場合にアジピン酸が生成しなかったのは、セリウムイオンの酸化力が強く、酸化剤である過酸化水素を分解するためであり (eq. 1)、実際に  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{NaCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  を触媒に用いた反応系では、反応開始と同時に激しい発泡 (酸素発生) が観測された。

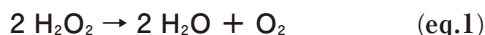


Table 2 に示された触媒の中で、他に特徴的な挙動を示したものとしては  $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  がある。アジピン酸生成反応に対する触媒活性は他の触媒と大きく変わらないが、 $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  は触媒濃度を高くする (300  $\mu\text{mol}$ 以上) と、反応系が粘性を持ってゲル化してしまい、反応性が低下した。

Table 2. Conversion of cyclohexene to adipic acid by  $\text{H}_2\text{O}_2$  with various catalysts. Reaction conditions: cyclohexene (20 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 mmol), catalyst (300  $\mu\text{mol}$ ), reaction time (3h),  $90^\circ\text{C}$ .

| Catalyst  | Yield [%] |
|---|-----------|
| $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$                      | 85        |
| $\text{Na}_9[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{NaCl} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ | 0         |
| $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$          | 0         |
| $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$                      | 83        |
| $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$                                | 87        |
| $\text{Na}_8\text{H}[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$                        | 82        |
| $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$                                | 83        |
| $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$                                | 80        |
| $\text{Na}_9[\text{Y}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$                                 | 80        |

### 3-3. 生成したアジピン酸の純度

$\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ を触媒として用いた反応溶媒から、固体として析出したアジピン酸を取り除いた濾液(ほぼ均一な水溶液)の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルをFig.2に示す。アジピン酸だけでなく、それ以外の有機物に帰属されるピークも観測されたことから、アジピン酸以外の副生成物の存在が確認される。しかし本反応系で生成したアジピン酸の大部分が固体として析出(収率87%)している。この事実を考慮すると濾液に残存する有機物の量は多くても13%であり、さらにその中でも、溶存しているアジピン酸が占める割合が大きいことから、全体として副生成物の量は少ない。またCHN元素分析の結果、固体として析出したアジピン酸の有機物としての純度はほぼ100%であった。また析出したアジピン酸を濾別する際に、触媒が混入する可能性を蛍光X線分析によって検討した。濾別後、洗浄していないアジピン酸、5℃以下の冷水で洗浄したアジピン酸、再結晶したアジピン酸に含まれるタングステンWとユーロピウムEuの重量%を求めたところ、いずれのサンプルからもユーロピウムEuは検出されず、タングステンWに関しては洗浄しなかったサンプルからは0.3%、洗浄したサンプルからは0.025%、再結晶したサンプルからは検出されなかった。炭素の原子量が12.01、タングステンの原子量が183.8であることを考慮すると、洗浄の有無に関わらず得られたアジピン酸中に含まれるタングステンの物質量はかなり少ない。これより反応に用いた触媒は固体として析出したアジピン酸に混入することはなく、本触媒反応系で生成するアジピン酸は高純度で得られことが確認された。

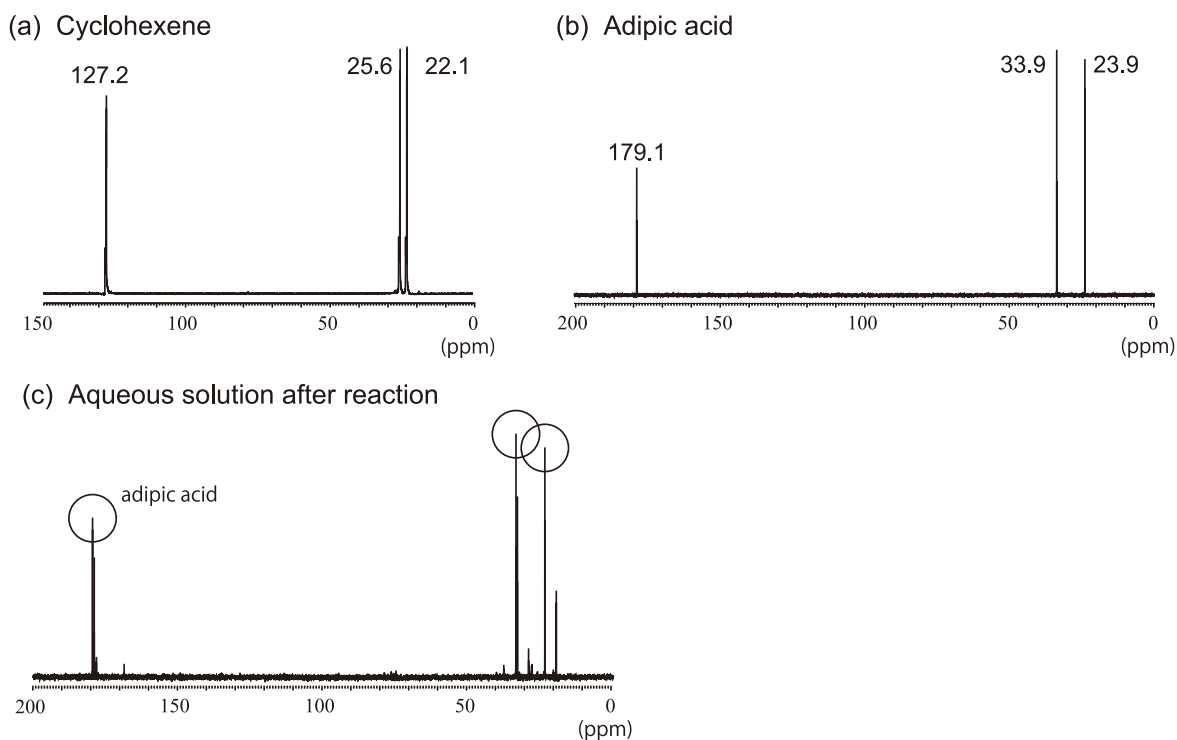


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of cyclohexene (a), adipic acid (b) and aqueous solution after reaction (c).

### 3-4. 触媒反応系のリユース

「1.研究の目的」で述べたように、本触媒反応系は反応物であるシクロヘキセンと生成物であるアジピン酸以外に有機物を含まない非常にシンプルな反応系である。そこで触媒反応系のリユースを



試みた。生成したアジピン酸を濾別後の触媒が残存する濾液に、再びシクロヘキセンと過酸化水素を加えて90℃に加熱した。1サイクル目の反応では反応時間を3時間としたが、2サイクル目以降は反応時間を6時間とした。その結果1サイクル目で87%であった収率は、リユースした2サイクル目以降は80%程度に下がったものの、4サイクルまでは80%程度で反応が進行した。5サイクル目からは急激に収率が低下(40%程度)し、6サイクル目からはアジピン酸が得られなくなった。これは触媒の活性が落ちたのではなく、繰り返し30%過酸化水素水を10 mLずつ加えたことによって、相対的に触媒濃度がかなり低下したためと考える。リユースを繰り返すことによって増加する水を容易に取り除くことが可能になれば、より多い回数のリユースでも触媒活性は保持できると考える。

### 3-5. 触媒活性種

触媒反応終了後、反応系に残存する触媒のIRスペクトルが反応前のスペクトルから変化することから、 $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ は触媒反応中、その骨格構造を変化させていることが推測される。そこで $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を触媒として用いたり、または $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を共存させてアジピン酸合成を試みたが、全くアジピン酸は生成しなかった。触媒として $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ の構造を持った状態(厳密に言えば $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ 骨格を持った状態)で反応を開始した場合のみ、アジピン酸が生成した。このような結果から $\text{Na}_9[\text{L}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は触媒反応中、希土類金属とタングステンで構成される別の構造に変化した後、水分子に強い親和性を持つ希土類金属サイトに過酸化水素分子を引き付け、この状態で物理的にシクロヘキセンをこのサイトに引き付けることによって、シクロヘキセンの酸化反応が進行するプロセスを提案した。

### 参考文献

- [1] R. D. Peacock, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. A*, **66**, 1836 (1971).
- [2] J. Iball, J. N. Low, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2021 (1974).
- [3] G. Xue, J. Vaissermann, and P. Gouzerh, *J. Cluster. Sci.*, **13**, 409 (2002).
- [4] T. Ozeki and T. Yamase, *Acta Crystallogr.*, **B50** 128 (1994).
- [5] M. Sugeta and T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 444 (1993).
- [6] T. Yamase, T. Ozeki and M. Tomosaka, *Acta Crystallogr.*, **C50** 1849 (1994).
- [7] M. Barsukova, M. H. Dickman, E. Visser, S. Sankar Mal, and U. Kortz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **634**, 2423 (2008).