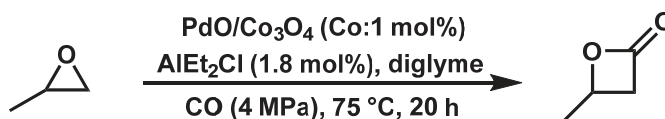


カルボニル化反応におけるパラジウムコバルト酸化物触媒からの 溶出コバルト種の構造解析

森陽暉、生武侑也、村山美乃、山本英治、徳永信
九州大学大学院理学研究院

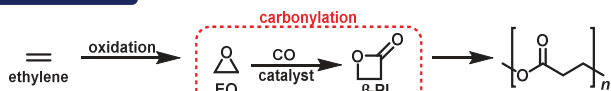
化成品合成の重要な中間体であるβ-ラク톤の合成法として一酸化炭素を用いたエポキシドへのカルボニル挿入反応がよく知られており、当研究室では共沈法により調製したパラジウムコバルト酸化物触媒を用いてプロピレンオキシド(PO)のカルボニル化反応において高収率・高活性を達成している(**Scheme 1**)。しかし、合成ガスによる前処理が要因と考えられるコバルト種の反応液への溶出が触媒の再利用の妨げになっていた。そこで本研究では、コバルト種の溶出メカニズムを解明し、その抑制策を講じるため、まず溶出したコバルト種の化学状態を調べることを目的とした。

PO のカルボニル化反応は PdO/Co₃O₄ 触媒の他に、溶出を抑制する目的でシリカで被覆した PdO/Co₃O₄ 触媒でも行った。反応後に分離回収した溶液中のコバルト濃度は MP-AES で定量した。さらに溶出したコバルト種の局所構造を解析するため、Co K 吸収端 XAFS 測定を SAGA-LS、BL06 の Si(111)二結晶モノクロメータを用い、クイックスキャンにより行った。反応液の XANES スペクトルが Co(acac)₂ のスペクトルと類似していたことから、溶出したコバルト種は 2 価であることが推察された。また動径構造関数より、溶出した 2 価コバルト種は単核錯体として存在し、酸素原子または炭素原子と配位していることが示唆された。



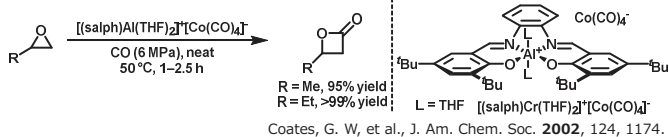
Scheme 1. carbonylation of propylene oxide

Introduction



エチレンオキシドはエチレンから多量に生産されており、それをカルボニル化することで更なる化合物への反応中間体となる。 β -ラクタンのポリマーは工業原料として有用である。

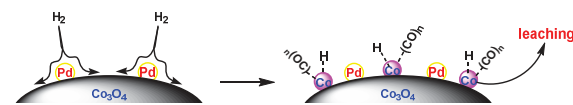
均一系触媒での先行報告：取り扱いが困難な金属カルボニル類を使用 $[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 等)



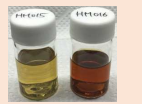
当研究室での報告



金属カルボニル類の代替試薬としてパラジウム酸化コバルト触媒を使用し収率76%を達成

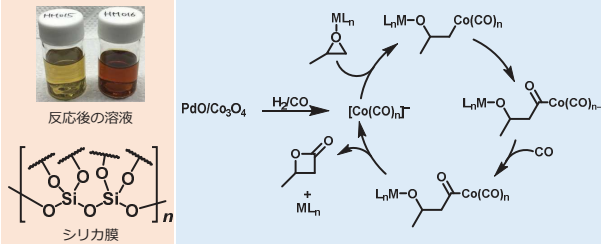


触媒のシリカ被覆



反応後の溶液

推定反応機構



<目的> PdO/Co₃O₄触媒のシリカ被覆によるリーチング抑制の検討およびCo K吸収端XAFS測定によるリーチングしたCo種の構造解析

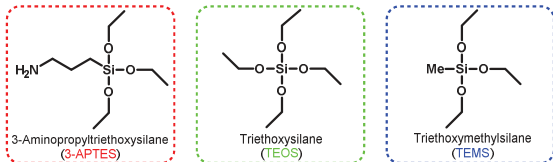
Preparation of catalysts

共沈法 (CP) によるPdO/Co₃O₄の調製

- Pd(NO₃)₂ aq
Co(NO₃)₂·6H₂O
- ← Na₂CO₃ aq
 - ← stirring, pH>8, r.t., 3 h
 - ← washing
 - ← drying, 70 °C, overnight
 - ← calcination, 300 °C, 4 h, in air
- ↓
- PdO/Co₃O₄

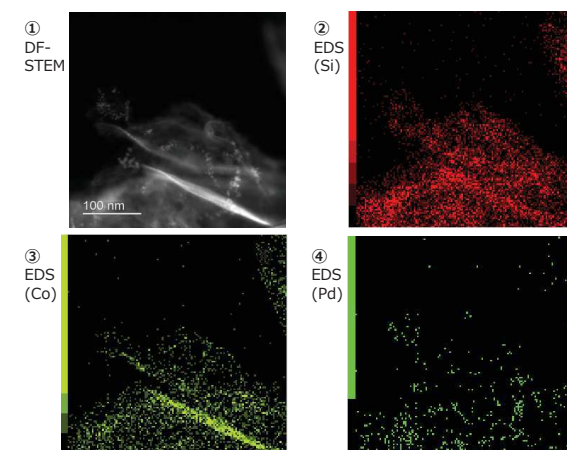
PdO/Co₃O₄のシリカ被覆

- PdO/Co₃O₄
EtOH:H₂O (1/1 [v/v])
- ← Triethylamine, pH~11, 60 °C
 - ← 3-APTES
 - ← Stir, 30 min
 - ← TEOS, TEMS
 - ← Stir, 90 min
 - ← Dry, 100 °C, 1 h, in N₂
 - ← H₂ reduction, 250 °C, 2 h, N₂:H₂ (9:1)
- ↓
- silica/PdO/Co₃O₄



Characterization of silica/PdO/Co₃O₄

シリカ被覆触媒のTEM・EDS画像



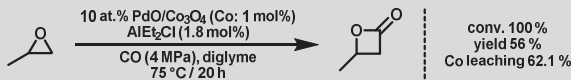
3-APTES、TEOS、TEMS(モル比 4:3:6)で反応後、水素還元して調製した触媒。シリカがCo全体を覆っている。細い筋のようなものがCoであり、その周りに存在する粒がPdである。

Co K-edge XAFS

測定条件

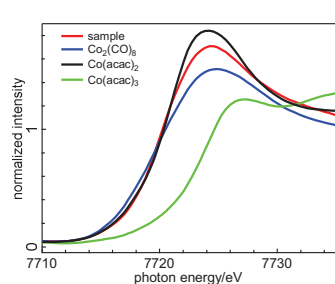
- SAGA-LS, BL06 (九州大学専用ビームライン)
- transmission mode
- Si(111) double crystal monochromator
- quick scan

測定反応溶液

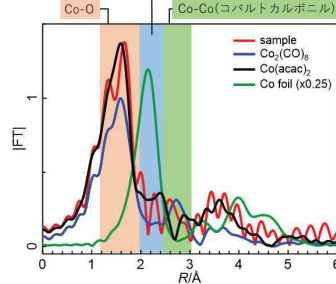


反応後の溶液を遠心分離して上清液を回収したサンプルをXAFS測定

XANES

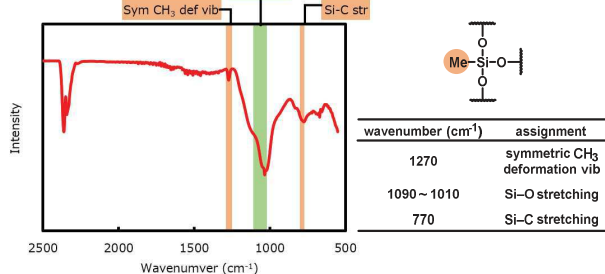


EXAFS

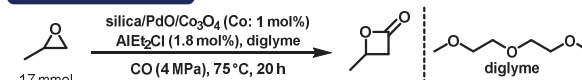


- 反応溶液はCo(acac)₂と類似したスペクトルを示した
- リーチングしたCo種の価数は主に2価
- Co(II)に溶媒のdiglymeのO原子が配位したキレート錯体としてリーチングしていると考えられる

IR スペクトル



Reaction results



entry ^{a)}	ingredients of silica	conv. (%)	yield (%) ^{b)}	Co leaching (%)
1	-	100	56	62
2 ^{c)}	3-APTES+TEOS+TEMS	98	64	20

^{a)} The catalysts was pretreated under syngas (2 MPa) at 120 °C for 3 h.
^{b)} Determined by GC analysis. ^{c)} Molar ratio; 3-APTES:TEOS:TEMS = 4:3:6.

Summary

PdO/Co₃O₄触媒のシリカ被覆によってCoのリーチングを62%から20%まで抑制した。またリーチングしたCoの微細構造を解析するためSAGA-LSにて反応溶液のXAFS測定を行った結果、Coリーチング種の価数は2価であり、Co(II)に溶媒のdiglymeのO原子が配位した構造であることが示唆された。