

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560927

研究課題名(和文)エチレン低重合に高活性な層状粘土鉱物固定化遷移金属錯体における配位子構造の最適化

研究課題名(英文)Optimization of ligand structure in late transition-metal complexes immobilized into clay mineral interlayer as highly active catalysts for ethylene oligomerization

研究代表者

黒川 秀樹 (KUROKAWA, Hideki)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50292652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円、(間接経費) 780,000円

研究成果の概要(和文)：合成フッ素雲母、モンモリロナイトなどの層状粘土鉱物の層間に、ビス(イミノ)ピリジン鉄(Ⅲ)およびα-ジイミンニッケル(Ⅱ)錯体を固定化した不均一系エチレン低重合触媒を開発し、それらの触媒を用いてエチレンの重合を行った。ビス(イミノ)ピリジン鉄系触媒は、エチレン低重合に極めて高い活性を示し、潤滑油や洗剤の原料として重要なα-オレフィン類を高選択的に生成した。一方、α-ジイミンニッケル(Ⅱ)錯体では、ニッケル周りのかさ高さを低下させることで、生成する重合体の分子量を低下させることができ、さらにフッ素原子を含む配位子を用いることで、活性の向上も併せて達成することができた。

研究成果の概要(英文)：Heterogeneous ethylene-oligomerization catalysts were developed by immobilizing bis(imino)pyridineiron(III) and alpha-diiminenickel(II) complexes into interlayer of clay minerals such as fluorotetrasilicic mica and montmorillonite interlayers. During the ethylene oligomerization, the clay mineral-immobilized bis(imino)pyridineiron(III) complexes showed extremely high activity and produced linear alpha-olefins as useful raw materials of lubricants and surfactants with high selectivity. Meanwhile, on decreasing the steric hindrance of the ligand in heterogeneous alpha-diiminenickel complexes, the molecular weight of the products dramatically decreased. Moreover, I achieved the increase of the catalytic activity by adding fluorine atoms on iminophenyl groups of the ligand.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：オリゴメリゼーション 重合 α-オレフィン 固体触媒 不均一系触媒 層状粘土鉱物

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまで、独自の触媒調製法を用いて合成フッ素マイカやモンモリロナイトなど層状粘土鉱物の層間に Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} などの遷移金属錯体を固定化した触媒 (層間固定化触媒) の調製に成功し (Fig. 1), それらの触媒を用いてエチレンの重合を検討してきた。その結果, 本法により調製された触媒は高活性かつ活性種の熱安定性が高く, また錯体成分の溶媒中への溶出が全く起こらないなど, 優れた触媒性能を持つことが明らかとなった (Chem. Lett., 2007, 36, 1004-1005; Catal. Commun., 2008, 10, 183-186)。

一方, これらの錯体は配位子骨格構造をアレンジすることによって, エチレンから化学工業において重要な原料となる α -オレフィン類 (エチレン低重合体) を効率よく合成可能であることが報告されている (C. Bianchini et al., Coord. Chem Rev., 2006, 250, 1391-1418)。

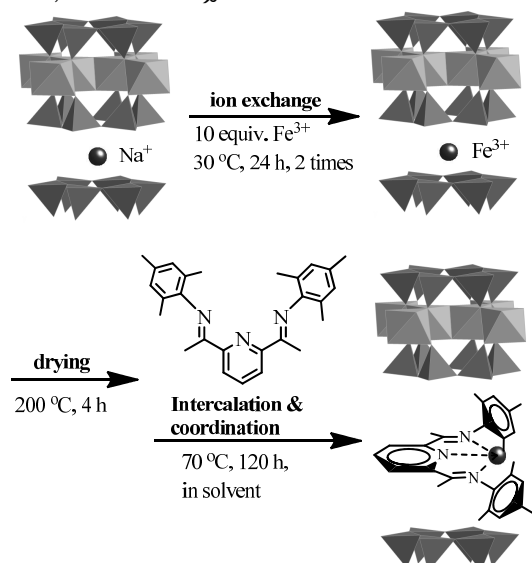


Fig.1 Proposed feature of clay mineral-based procatalysts

我々はこれまでエチレン重合に高活性な触媒の開発に注力してきたが, Fig.1 に示した触媒調製法は, 所望の構造を有する配位子を合成して用いることで, 目的とする錯体を容易に粘土鉱物層間で合成・固定化できることから, エチレンオリゴメリゼーションに有効な配位子を設計・合成して層間固定化触媒を調製すれば, 高活性, かつ高いプロセス適性を有するエチレンオリゴメリゼーション触媒の開発が可能になるとの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では, Fe^{3+} , Ni^{2+} イオンで交換した層状粘土鉱物の層間に立体的・電子的構造の異なるイミノピリジン系配位子をインターカレートさせて, 配位子と層間カチオンとを直接反応させることで遷移金属錯体を粘土鉱物層間に固定化した新規な不均一系触媒を用いてエチレンのオリゴメリゼーションを

行い, 配位子の立体的・電子的構造が触媒活性および生成するオリゴマーの組成分布に与える影響を明らかにすることを目的としている。また, これらの検討を通して化学工業原料として有用な炭素数 6 ~ 20 程度の α -オレフィン類を効率よく製造可能な触媒の設計指針を明らかにすることである。

3. 研究の方法

検討する配位子系として, Fe^{3+} 系触媒に対しては, bis(imino)pyridine 系配位子を用いた。まず, 初期の検討では bis(imono)pyridine 配位子の iminophenyl 基上の置換基を最適化した。次に acetylaminopyridine 系配位子のに関して同様に iminophenyl 基上の置換基を最適化した。

続いて Ni^{2+} 系触媒における, 配位子構造の最適化を行った。具体的には, α -diimine 系配位子について, iminophenyl 基上の置換基を最適化した。さらに, iminophenyl 基上にフッ素原子, あるいは含有基を導入することによる触媒活性, 生成物分布に対する効果を調べた。

4. 研究成果

(1) bis(imino)pyridineiron(III)系触媒

本触媒系では中心金属周りの立体障害を低下させると, 生成物の分子量が大幅に低下し, 主たる生成物がポリエチレンからエチレンオリゴマーに変わることが知られている。例えば, 均一系触媒の場合には, 2,6-Me₂Ph 基を有する錯体を用いてエチレンを重合するとポリエチレンが生成するが, *o*-位の Me 基を一つ外した錯体の場合には生成物の分子量が劇的に低下しエチレンオリゴマーが主生成物となる (B.L.Small, M. Brookhart, J. Amer. Chem. Soc., 1998, 120, 7143-7144)。

そこで本研究においても iminophenyl 基上の置換基を変えて検討を行った。用いた配位子を Fig. 2 に示す。まず, *o*-位の Me 基の一つを外した 2-MePh 基, *o*-位の Me 基の一つを *m*-位に移動した 2,5-Me₂Ph 基, その一つの Me を Cl に変えた 2-Cl-5-MePh 基, F に変えた 2-F-5-MePh 基の 4 つの置換基構造を持つ bis(imino)pyridine 配位子を合成してエチレンオリゴメリゼーションを行った。結果を Table 1 に示す。

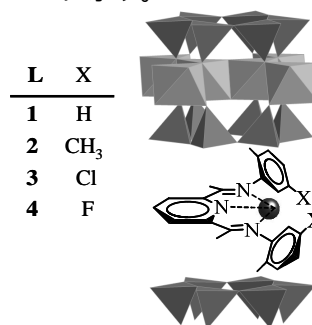


Fig.2 Ligand structure of L/ Fe^{3+} -mica catalysts

Table 1 Ethylene oligomerization using **L**/Fe³⁺-mica catalysts.

Catalysts	Act. ^{a)}	Product wt%		Linear α -olefins / wt%	K ^{b)}
		Solid	C ₄ -C ₂₂		
1 /Fe ³⁺ -mica	1610	14.7	71.6	96.1	0.65
2 /Fe ³⁺ -mica	3970	16.1	59.0	92.3	0.64
3 /Fe ³⁺ -mica	1340	14.5	70.5	92.8	0.65
4 /Fe ³⁺ -mica	940	14.6	72.3	94.9	0.61

Conditions: 50°C, 0.1 MPa, Al/Fe (TIBA) = 2000.

^{a)} Activity = g-product g-cat⁻¹ h⁻¹.

^{b)} Schultz-Flory constant, $K = [C_{n+1}] / [C_n]$.

まず *o*-位の Me 基を外した **1**/Fe³⁺-mica 触媒では、TIBA (トリイソブチルアルミニウム) で活性化することにより、エチレンオリゴメリゼーションに高い活性を示し、高収率でオリゴマーを生成した (71.6 wt%)。さらに生成物中の α -オレフィン選択率は 96.1% と高く、本触媒系が α -オレフィン合成に対して極めて良好な触媒となることが分かった。次に *o*-位の Me 基の一つを *m*-位に移動した **2**/Fe³⁺-mica 触媒は、**1**/Fe³⁺-mica に比べて 2 倍以上活性が高かったが、固体生成物の選択性がやや高く、低分子量ポリエチレン成分 (以後、wax 成分と呼ぶ) の生成量が多かった。一方で、phenyl 基上にハロゲン原子を導入すると、重合活性は顕著に低下した。また、ハロゲン原子を導入しても Schultz-Flory 定数はあまり変化しなかったが、オリゴマー分布を見ると、ハロゲン原子の導入により C₄, C₆ などの低分子量成分が若干増加していることが分かった。

以上の結果より、本触媒系においては、iminophenyl 基上に電子供与基を導入すると活性が向上し、電子吸引基を導入すると活性が低下することが分かった。遷移金属錯体を触媒とするオレフィン類の重合では、一般に中心金属の電子密度が低下すると、活性が向上すると言われており、本結果はこの一般的傾向に反するが、これは恐らく中心金属である Fe(III) の電子密度が元々低いために、電子供与基の存在により活性が向上したものと考えている。これは、エチレン重合に高活性を示す後周期遷移金属錯体 (Fe, Co および Ni 錯体) の中では Fe 錯体が最も d 電子が少ないこととも矛盾しない。

(2) Acetyliminopyridineiron(III)系触媒

粘土鉱物の層間に bis(imino)pyridineiron(III) 錯体を固定化した触媒は、エチレンのオリゴメリゼーションに高い活性を示し、 α -オレフィン類を効率よく生成した。一方で、無視できない量の固体生成物が生成し、触媒性能という観点では改良の余地があった。そこで本テーマでは、オリゴメリゼーションに高活性であると報告されている acetyliminopyridineiron(III) 錯体を粘土鉱物層間に固定化した触媒を調製し、その性能評価を行った。調製した触媒の概略を Fig.3 に示す。

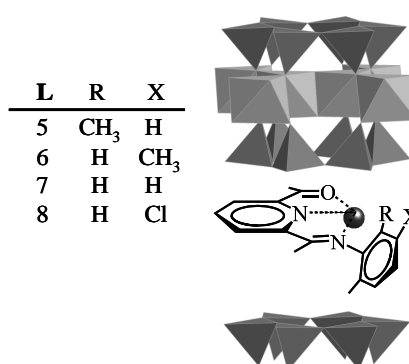


Fig.3 Ligand structure of acetyliminopyridineiron(III) catalysts.

Table 2 には調製した触媒を用いたエチレンオリゴメリゼーションの結果をまとめた。まず、二つの *o*-位に Me 基を有する **5**/Fe³⁺-mica 触媒では、ピリジン環の片側にオープンスペースを有しているにもかかわらず、生成物はポリエチレンであった。このことは生成物の分子量が単なる立体障害だけで決まるのではない可能性を示唆していた。次に *o*-位の Me 基一つを *m*-位に移動させた **6**/Fe³⁺-mica 触媒では、極めて高い活性を示し、高収率で α -オレフィン類を生成した。一方で Me 基を全て外した **7**/Fe³⁺-mica 触媒、ハロゲンを導入した **8**/Fe³⁺-mica 触媒ではいずれも活性が低下した。これは先の bis(imino)pyridineiron(III) 系と同様の傾向であり Fe 系触媒の特徴であることが分かった。さらに本配位子系においても対応する配位子を有する錯体を合成して検討した結果、均一系触媒では TIBA を用いても活性が発現しないこと、MAO では低活性であることが分かった (Table 中、**6**-FeCl₃ の活性は mol-Fe 基準で算出されているため、活性が高く見える)。

Table 2 Ethylene oligomerization using acetyliminopyridineiron(III) catalysts

Catalysts	Act. ^{a)}	Product wt%		Linear α -olefins / wt%	K ^{b)}
		Solid	C ₄ -C ₂₂		
5 /Fe ³⁺ -mica	450	100	0	-	-
6 /Fe ³⁺ -mica	7800	11.3	84.5	97.4	0.61
7 /Fe ³⁺ -mica	1970	13.5	76.5	96.2	0.57
8 /Fe ³⁺ -mica	2700	18.4	65.9	97.1	0.61
6 -FeCl ₃ ^{c)}	7170	2.3	93.1	98.9	0.51
6 -FeCl ₃ ^{d)}	0	-	-	-	-

Conditions: 60°C, 0.4 MPa, Al/Fe (TIBA) = 2000.

^{a)} Activity = g-product g-cat⁻¹ h⁻¹.

^{b)} Schultz-Flory constant, $K = [C_{n+1}] / [C_n]$.

^{c)} MAO, Al/Fe = 2000.

^{d)} Act. = kg-product mol-Fe⁻¹ h⁻¹.

次に、層間で目的とする錯体が生成していることを確認するため、FT-IR による触媒のキャラクタリゼーションを行った。測定には、まずグローブボックス内で調製した触媒に対して、予め 400°C で乾燥した SiO₂ を 33wt% 加えて混合後、加圧成型して直径 10 mm のディスクとした。このディスクを CaF₂ の窓板を

備えたオリジナルの密閉セルにセットして透過法で測定した。結果を Fig.4 に示す。

まず、(b) 配位子 6 のスペクトルと(c) 錯体 6-FeCl₃ のそれを比較すると、(c)のスペクトルには 1590 cm⁻¹ 付近に観体の C=N 伸縮振動に由来する特徴的な吸収バンドが観測された。一方、調製した触媒においてもこの特徴的なピークが観測されており、さらに Fe³⁺ に対して反応させる配位子の比を上昇させると(d) (e)、そのピークの強度が増加することから、粘土鉱物層間で目的とする錯体が生成していることが確認できた。

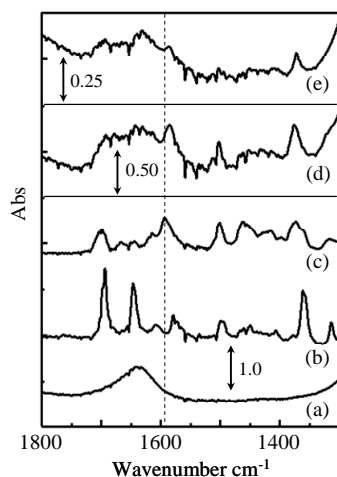


Fig.4 FT-IR spectra of (a) Fe³⁺-mica, (b) ligand **6**, (c) **6**-FeCl₃ complex, (d) **6**/Fe³⁺-mica (560 μmol-**6**/g-Fe³⁺-mica), and (e) **6**/Fe³⁺-mica (200 μmol-**6**/g-Fe³⁺-Mica).

(3) α-diiminickel(II)系触媒

これまで主として Fe³⁺系触媒における配位子構造の最適化を行ってきた。一方で、Ni²⁺系触媒は古くからエチレンのオリゴメリゼーションに有効な触媒となり得ることが報告されている (Skupinska J., Chem. Rev., 1991, 91, 613-648.)。我々はこれまで層状粘土鉱物層間に中性のα-diiminickel(II)錯体を固定化して触媒を調製してエチレン重合に用いたところ、調製した固定化触媒が、高い触媒活性、プロセス適性を有することを見出した (K. Fujii, H. Kurokawa, et al., Catal. Commun., 10, 2008, 183-186.)。そこで本テーマでは、α-diimine 配位子の配位子構造を最適化することにより、エチレンオリゴメリゼーションに対して有効な触媒系の探索を行った。

戦略として、まず定石に従ってα-diimine 配位子中の iminophenyl 基上の置換基 (Me 基) を最適化した。Fig.5 には調製した触媒の配位子構造をまとめた。また、エチレンオリゴメリゼーションの結果を Table 3 に示す。

まず、iminophenyl 基上の *o*-位の Me 基を *m*-位に移動した **10**/Ni²⁺-mica についてエチレンオリゴメリゼーションにより評価したところ、活性は **9**/Ni²⁺-mica に比べて大幅に低下した。さらに Fe³⁺系触媒と異なり主生成物は固体生成物 (m.p. = 127)であった (solid

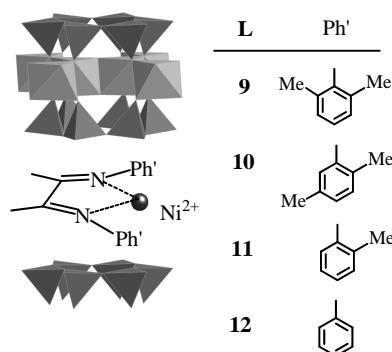


Fig.5 Ligand structure of α-diimine-nickel(II) catalysts.

Table 3 Ethylene oligomerization using α-diimine-nickel catalysts

Catalysts	Act. ^{a)}	Product wt%		Linear α-olefins / wt%
		Solid	C ₄ -C ₂₂	
9 /Ni ²⁺ -mica	1800	100	0	-
10 /Ni ²⁺ -mica	193	94.9	4.4	72.1
11 /Ni ²⁺ -mica	188	87.9	6.2	74.4
12 /Ni ²⁺ -mica	101	22.1	53.9	91.2

Conditions: 50°C, 0.7 MPa, Al/Fe (TEA) = 300.

^{a)} Activity = g-product g-cat⁻¹ h⁻¹.

product = 95 wt%)。続いて *o*-位の Me 基一つを外した **11**/Ni²⁺-mica について同様に検討したところ、触媒活性は **10**/Ni²⁺-mica と同様に低く、かつ主生成物は固体であった (solid product = 88 wt%)。最後に iminophenyl 基上の置換基を全て外した **12**/Ni²⁺-mica 触媒を用いて検討を行ったところ、C₄-C₂₂ 生成物が主生

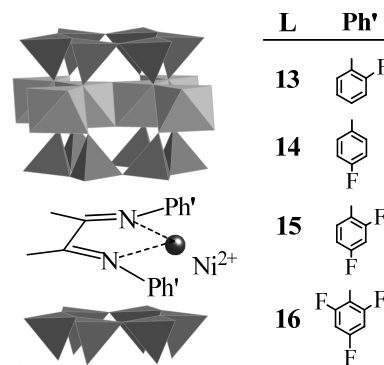


Fig.6 Structure of F-substituted ligand in α-diimine-nickel(II) catalysts.

成物となった (54 wt%)。

続いて、より高活性かつ高いα-olefin 選択性を有する触媒の開発を目指して、α-diiminickel(II)系触媒において、iminophenyl 基上にフッ素原子を導入した触媒を調製して、その性能を評価した。調製した触媒における配位子構造を Fig.6 にまとめた。4種類のF置換α-diimine 配位子を用いて調製した触媒をエチレンオリゴメリゼーションにより評価した。結果を Table 4 に示す。

Table 4 Ethylene oligomerization using F-substituted α -diiminickel catalysts.

Catalysts	Activator	Act. ^{a)}	Product wt%		Linear α -olefins / wt%	K ^{b)}
			Solid	C ₄ -C ₂₂		
13/Ni ²⁺ -mica	TEA	248	3.9	59.0	97.6	0.56
13/Ni ²⁺ -mica	TIBA	208	4.9	63.6	96.5	0.57
14/Ni ²⁺ -mica	TEA	170	8.1	53.5	97.4	0.65
15/Ni ²⁺ -mica	TEA	347	6.5	70.0	97.0	0.55
15/Ni ²⁺ -mica	TIBA	256	7.7	70.3	94.1	0.58
16/Ni ²⁺ -mica	TEA	18	6.9	71.1	~100	0.53

Conditions: 60°C, 0.7 MPa, Al/Fe = 300.

^{a)} Activity = g-product g-cat⁻¹ h⁻¹.

^{b)} Schultz-Flory constant, $K = [C_{n+1}] / [C_n]$.

Table 4, 12/Ni²⁺-mica 触媒の結果から、無置換の phenyl 基を有する触媒では、 α -olefin 選択率は向上したものの、触媒活性が大幅に低下してしまったが、phenyl 基上に F 原子を導入することで、触媒活性が向上し、さらにオリゴマーへの選択率が大幅に向上した。例えば、一つの *o*-位に F 原子を導入した 13/Ni²⁺-mica 触媒では、オリゴマーへの選択性は変わらないものの、活性が2倍以上に向上した。また、F 原子を *p*-位に導入した 14/Ni²⁺-mica 触媒でも、活性が1.5倍以上に向上した。さらに、F 原子を二つ導入した 15/Ni²⁺-mica 触媒では、活性は3倍以上に向上し、かつオリゴマーへの選択率も大幅に向上した。また、いずれの触媒で得られたオリゴマー成分も高い α -olefin 選択率を有していた。さらに活性化剤の種類について検討したところ、TIBA よりも TEA の方が高活性な触媒を調製できることが分かった。一方、phenyl 基上にF原子を3つ導入した 16/Ni²⁺-mica は、極めた活性が低かった。また、活性化剤を TIBA に変えても低活性であった。これらの結果は、本 Ni²⁺系触媒では電子吸引基である F 原子の導入により Ni²⁺の電子密度が減少したことにより活性が向上したものと考えているが、一方で過度の電子吸引基の導入は、電子密度が下がりすぎるために活性が低下したものと推測している。

次に XRD および TG-DTA を用いて触媒のキャラクタリゼーションを行った。Fig.7 には調製した触媒の XRD パターンをまとめた。調製した触媒では、いずれの場合も底面間隔の拡大が観測され、層間への配位子のインターカレートは確認できたが、骨格構造の自由度が高い α -diimine 系触媒では、bis(imino)pyridine 系触媒のような、大幅な底面間隔の拡大は観測されなかった。

次に、粘土鉱物層間における錯体の生成を確認するために、触媒のキャラクタリゼーションを行った。これまで、当 Gr では錯体生成の確認には FT-IR による測定を行ってきたが、 α -diimine 触媒系では錯体に特徴的な吸収バンドが見られないことから、TG-DTA による分析を試みた。測定は乾燥空気流通下で行い、昇温速度は 10 min⁻¹とした。結果を Fig.8 に示す。

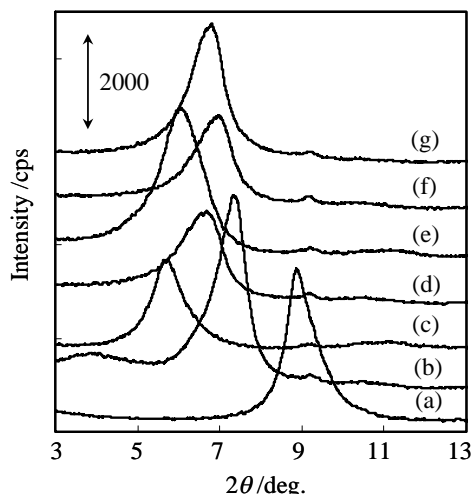


Fig.7 XRD profiles of L/Ni²⁺-mica catalysts.

Ni²⁺-mica after drying at 200 °C (a) and treating it with only CH₃CN (b). Spectra (c-g) corresponds to the catalysts prepared with Ni²⁺-mica and ligand **16** (c), **12** (d), **13** (e), **14** (f), and **15** (g) in CH₃CN.

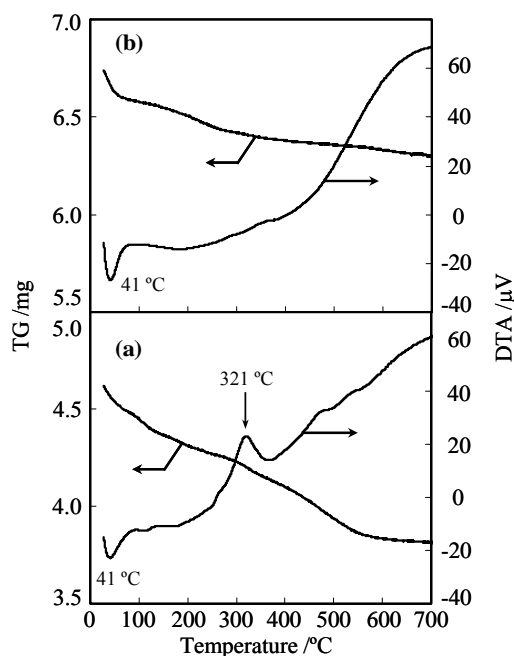


Fig.8 TG-DTA profiles of (a) 15/Ni²⁺-mica catalyst and (b) Ni²⁺-mica treated with only CH₃CN.

まず、焼成後の Ni²⁺-mica を溶媒のみで処理した試料では、40 付近に吸熱反応に伴う重量減少が確認された。これは温度から見ても明らかのように、外表面あるいは層間のエッジ付近に弱く吸着していた CH₃CN の脱離によるものと推測される。このピークは(a) 15/Ni²⁺-mica 触媒でも同様に観測された。一方で(b)では 100 から 300 にかけて緩やかな重量減少が観測されるが、ここでは顕著な DTA ピークは観測されなかった。これは脱離温度が比較的高いことから、恐らく粘土鉱物層間に侵入して金属イオンに配位した CH₃CN がゆっくりと脱離しているものと推

測している。一方(a)では、320 付近に顕著な発熱を伴う重量減少が確認された。このピークは、配位子の燃焼に伴う発熱と重量減少に起因しているものと考えられる。この重量減少から触媒中の錯体生成量を見積もったところ、約 185 $\mu\text{mol g-cat}^{-1}$ であり、これは Ni^{2+} の総量に対して 23 %であった。

(4) 結論

Bis(imino)pyridineiron(III) および acetylminopyridineiron(III)錯体を層状粘土鉱物層間に固定化した不均一系触媒を調製し、エチレンのオリゴメリゼーションを行ったところ、iminophenyl 基上の置換基の数と位置を最適化することによって、高い触媒活性と - オレフィン選択性が得られた。

α -diiminickel(II)系錯体を層状粘土鉱物層間に固定化した触媒では、iminophenyl 基上にフッ素原子を導入することによって、高い触媒活性と良好な - オレフィン選択性を示す触媒を調製できた。

調製した一連の触媒は、活性種の高い安定性やリアクターファウリングを全く起こさないなど、優れたプロセス特性を有していることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

H. Kurokawa, R. Ogawa, K. Yamamoto, T. Sakuragi, M. Ohshima, H. Miura, Nickel (II) complex bearing fluorine-substituted α -diimine ligand immobilized in fluorotetrasilicic mica interlayer as heterogeneous catalysts for ethylene oligomerization, J. Jpn. Petrol. Inst., 57 (3), pp. 146-154, 2014. (査読あり)

H. Kurokawa, K. Miura, K. Yamamoto, T. Sakuragi, T. Sugiyama, M. Ohshima, H. Miura, Oligomerization of ethylene to produce linear α -olefins using heterogeneous catalyst prepared by immobilization of α -diiminickel(II) complex into fluorotetrasilicic mica interlayer, Catalysts, 3(1), pp. 125-136, 2013. (査読あり)

T. Kondo, K. Yamamoto, T. Sakuragi, H. Kurokawa, H. Miura, Acetylminopyridineiron(III) complexes immobilized in fluorotetrasilicic mica interlayer as efficient catalysts for oligomerization of ethylene, Chem. Lett., 43, pp.461-463, 2012. (査読あり)

[学会発表](計 1 件)

H. Kurokawa, T. Kondo, Y. Nakazato, M. Ohshima, H. Miura, Ethylene oligomerization using heterogeneous catalysts consisting of bis(imino)pyridineiron complex and fluorotetrasilicic mica, 15th International Congress on Catalysis, 1175, 2012, July 1-6, München, Germany.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒川 秀樹 (KUROKAWA Hideki)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 50292652

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし