

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05514

研究課題名(和文) 自己組織化法による遷移金属錯体固定化エチレン低重合触媒の調製

研究課題名(英文) Preparation of immobilized transition-metal complex by self-assembling method as a heterogeneous catalyst for ethylene oligomerization

研究代表者

黒川 秀樹 (KUROKAWA, Hideki)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50292652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：エチレンのオリゴメリゼーションに高活性なNi(II)あるいはCr(III)触媒の開発を行った。Ni(II)触媒は、Ni(II)交換フッ素四ケイ素雲母層間への β -ジイミン配位子のインターカレーションにより合成した。得られた触媒はオリゴメリゼーションに高活性を示したが、目的とする α -オレフィンの他に内部や分岐オレフィンが生成していた。Cr(III)触媒もNi(II)触媒と同様の方法により調製したが活性を示さなかった。一方で錯体Cr(III)錯体を合成して酸処理モンモリロナイト上に担持した触媒は高活性を示した。層間に固定化した触媒では構造のゆがみが錯体の特性を変えたものと考察した。

研究成果の概要(英文)：Development of highly-active heterogeneous Ni(II) or Cr(III) catalysts for ethylene oligomerization was investigated in this study. The Ni(II) catalyst was prepared by the intercalation of β -diimine ligand into nickel(II) ion-exchanged fluorotetrasilicic mica interlayers. The catalyst showed high activity of ethylene oligomerization, but the products included internal and branched olefins, beside α -olefins as target products. The Cr(III) catalyst was also prepared according to the same manner of the Ni(II) catalyst. However, the prepared catalyst did not show any significant activity for ethylene oligomerization. Meanwhile, the catalyst prepared by immobilization of the Cr(III) complex onto an acid-treated montmorillonite showed moderate activity for the reaction. The distorted structure of the complex formed in the mica interlayers changed the properties of the complex, because X-ray diffraction analysis indicated the formation of the Cr(III) complex.

研究分野：触媒化学

キーワード：エチレン低重合 オリゴメリゼーション オレフィン ポリエチレン ニッケル錯体 クロム錯体

1. 研究開始当初の背景

-オレフィン(C4~C20)はポリエチレンのモノマー、洗剤や可塑剤、合成潤滑油の原料等、多岐の用途に利用されている。現在、-オレフィンの製造法に用いられている均一系触媒は生成物との分離工程が必要となるため、製造プロセスの簡略化・効率化の観点から触媒の分離・回収が容易にできる不均一系触媒への転換が望まれている。この課題に対して、これまで当研究室では層状粘土鉱物に配位子をインターカレートし、層間カチオンと反応することにより遷移金属錯体を層間に固定化した新規の不均一系触媒の調製に成功した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、より高活性な不均一系エチレンオリゴメリゼーション触媒の創成を目的として、ニッケル系およびクロム系錯体をフッ素四ケイ素雲母層間へ固定化した触媒の調製について、当研究室で開発した自己組織化法による触媒調製を試みると共にエチレンのオリゴメリゼーションによりその触媒性能を評価した。

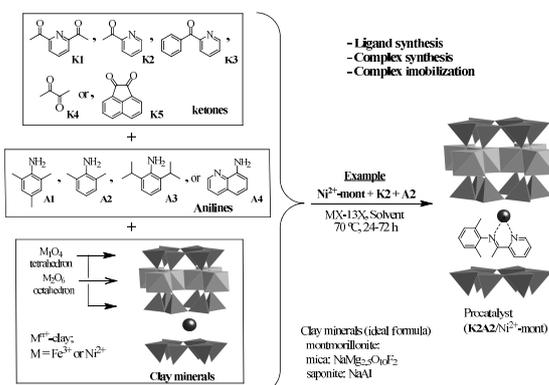


図1 自己組織化法による触媒調製

まず、ニッケル系触媒ではアセナフテンキノンと種々のハロゲン置換アニリンを反応させる自己組織化法で α -ジイミンニッケル系錯体を粘土鉱物層間に固定化した触媒を調製してエチレンオリゴメリゼーションで評価することにより、触媒活性・生成物分布に及ぼす立体的・電子的影響について体系的に理解とすることを目的とした。

次にこれまで研究例のない粘土鉱物層間にクロム系錯体を固定化した触媒を調製してその触媒性能を評価した。

3. 研究の方法

・触媒調製

Na^+ -mica の理論交換容量に対して 10 倍当量の M^{n+} イオン ($M^{n+} = Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$) に相当する各金属硝酸塩を 25 ml/g-mica のイオン交換水に溶解した。調製した水溶液中に Na^+ -mica を分散させ、30 °C の恒温槽で 24 h 静置を 2 回行い、イオン交換した。吸引濾過後、得られた固体をエタノールで 5 回洗浄し、2 week 風乾した。200 °C、4 h のマッフル炉

焼成、加熱真空排気を行い触媒調製に用いた。(Cr^{3+} -mica はマッフル炉焼成の工程を省いた)

次に調製した M^{n+} -mica 0.2 g をシュレンクに量りとり、反応溶媒としてアセトニトリルを 30 mg-mica/ml となるよう加えた。設定した配位子量 (400 $\mu\text{mol/g-mica}$) となるように配位子原料を加え、還流下、24 h 反応を行った。反応終了後、トルエン、*n*-ヘキサンの順にデカンテーション洗浄を行い、室温で 4 h 真空排気をして触媒とした。

・エチレンオリゴメリゼーション

室置換した 120 ml オートクレーブに反応溶媒として脱水 *n*-ヘプタン 50 ml を入れ、FID-GC による液相分析のための内部標準試料として 10 vol% *n*-トリデカンの *n*-ヘプタン溶液を 0.5 ml、助触媒、触媒スラリーを所定量加えてエチレンオリゴメリゼーションを行った。反応終了後、気相成分を TCD-GC、液相成分を FID-GC にて分析した。ろ過により固体成分を分離回収し、乾燥後、秤量した。

4. 研究成果

・ニッケル系触媒

以下の図2に示す配位子構造の触媒を自己組織化法により調製した。

Ligand	R ¹	R ²	R ³
2-Me	Me	H	H
2-F	F	H	H
2-Br	Br	H	H
4-Me	H	H	Me
4-F	H	H	F
4-Br	H	H	Br
2,6-F ₂	F	F	H
2,4-F ₂	F	H	F
2,4-Br ₂	Br	H	Br

図2 Ni 錯体に用いた配位子の構造

図3には *p*-位の置換基を変更したことによる触媒活性と生成物割合の変化を示す。

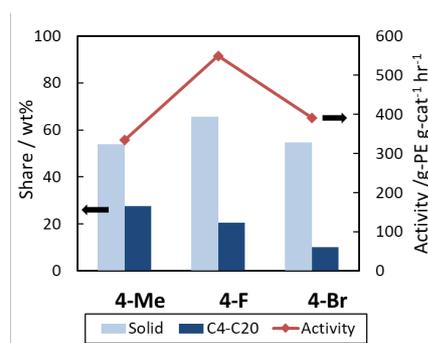


図3 *p*-位の置換基効果

p-位の置換基は中心金属から十分に離れたところに位置しているため、電子的効果のみが影響すると考えられること。まず、触媒活性については 4-F のとき最も高くなった。強い電子吸引基を導入したことにより、中心金属のカチオン性が向上し、エチレンの配位が優位になるため、活性が向上したと考えた。また、生成物割合を見ると、電子吸引基であ

る F, Br を導入すると固体生成物が増加することが分かった。中心金属のカチオン性が高まることで、オリゴマーを生成する -水素脱離と生成したオレフィンの中心金属からの脱離が起きにくくなるためと考えられる。

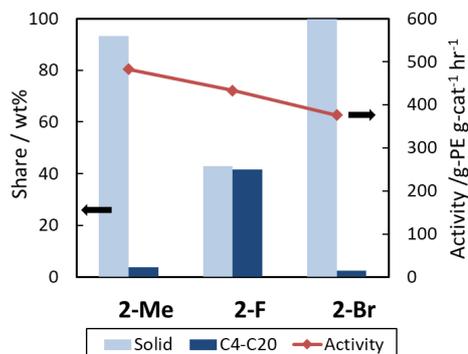


図4 o-位の置換基効果

o-位置置換基変更による触媒活性と生成物割合の変化を図4に示す。o-位置置換基は中心金属に接近したところの位置に存在しているため、電子的効果に加えて立体的効果が影響するはずである。まず触媒活性については、2-Me のとき最も高い値を示した。これは Killian らの報告に基づいて、o-位の嵩高い置換基が、その立体障害によりオレフィン錯体の基底状態のエネルギー順位が上げ、その結果として遷移状態とのエネルギー差が相対的に小さくなるために連鎖成長反応の頻度が上がったものと推測している¹⁾。生成物割合については、Me, Br 基を導入した場合に著しく固体生成物が増加した。これは中心金属周りの立体障害が大きくなることにより、連鎖移動反応が抑制されたため、分子量が増加したと考えられる。

・クロム系触媒

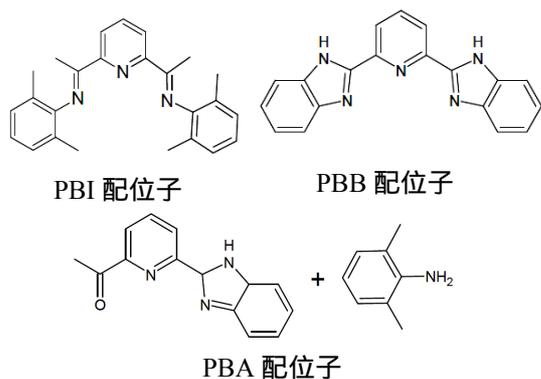


図5 クロム系触媒に用いた配位子の構造

調製した一連の触媒を用いてエチレンオリゴメリゼーションを行ったところ、いずれの触媒においても非常に低活性であった。この低活性となった原因を明らかにするため、キャラクタリゼーションとして Cr³⁺-mica 触媒の FT-IR 測定を行ったところ(図6) 有機

配位子由来のピークが観測され、配位子のインターカレーションが明らかになった。さらに(a'), (b')のスペクトルでは、ピークシフトを確認できたことから、層間での錯体形成が示唆された。

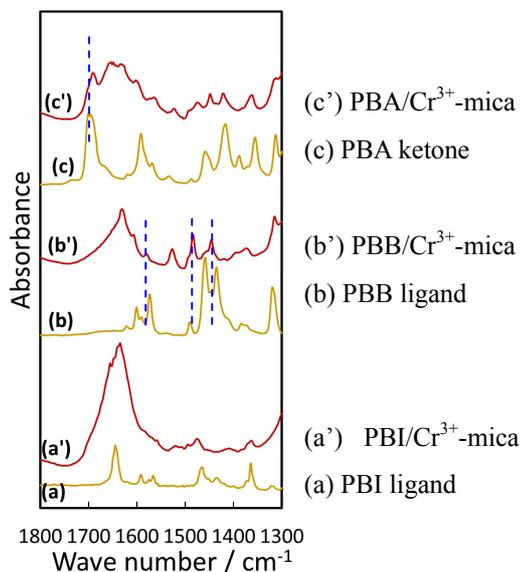


図6 クロム系触媒の FT-IR スペクトル

一連の結果から、クロム系触媒では層間で錯体は生成しているものの、クーロン力による層との相互作用により、その構造が大きくゆがんだために重合活性を消失したものと推測した。

なお、別途合成したクロム錯体を酸処理モンモリロナイトに含浸担持して調製した触媒では、エチレン重合に活性を示したことから、クロム錯体と粘土鉱物の組み合わせが問題ではないことが明らかとなっており、今後は層間に存在する錯体と層の相互作用を考慮した配位子設計が望まれる。

<引用文献>

- 1) C.M. Killian, L.K. Johnson, M. Brookhart, Chemical Reviews, 100, 1169, (2000).

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 2 件)

M. Y.-Hirahara, S. Fujiwara, H. Kurokawa, Simple Preparation of Halogen-Substituted -Diimine Nickel Complexes Immobilized into Clay Interlayer as Catalysts for Ethylene Oligo-/Polymerization, Modern Research in Catalysis, 06, pp.100-120, 2017. (査読あり)

H. Yamanaka, K. Yamamoto, T. Sakuragi, M. Ohshima, S. Nagashima, H. Kurokawa, H. Miura, Ethylene oligomerization

using quinoline-imine nickel(II) complex immobilized in fluorotetrasilicic mica interlayer by one-pot preparation method, J. Mol. Catal. A: Chem., 425, p.p. 275-282, 2016. (査読あり)

〔学会発表〕(計 7 件)

工藤蒼右, 成塚雅弘, 藤原史織, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹, 山本和弘, 櫻木努, Ni(II), Fe(III)錯体を層状粘土鉱物に固定化した触媒による異種ポリエチレンブレンド体の合成, 第 47 回石油・石油化学討論会, 2017.11. 鳥取.

工藤蒼右, 成塚雅浩, 藤原史織, 平原実留, 大嶋正明, 黒川秀樹, 不均一系 Ni(II) および Fe(III)錯体触媒を併用した単一反応器内での異種ポリエチレンブレンド製造法の開発, 第 22 回 JPIJS ポスターセッション, 2017.5, 東京.

成塚雅浩, 平原実留, 大嶋正明, 黒川秀樹, 層状粘土鉱物層間固定化ビス(イミノ)ピリジン鉄()および()錯体によるエチレンオリゴメリゼーション, 第 118 回触媒討論会, 2016.9, 盛岡.

平原実留, 成塚雅浩, 大嶋正明, 黒川秀樹, 後周期遷移金属錯体固定化触媒を用いた温和な条件下でのエチレン低重合による α -オレフィンの合成, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, 2016.6, 神戸.

藤原史織, 平原実留, 長島佐代子, 黒川秀樹, フッ素四ケイ素雲母層間固定化-diiminickel()錯体触媒による α -オレフィン製造法の開発, 第 21 回 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション, 2016.5, 東京.

成塚雅浩, 平原実留, 長島佐代子, 黒川秀樹, フッ素四ケイ素雲母層間固定化ビス(イミノ)ピリジン鉄錯体を触媒とするエチレンからの直鎖 α -オレフィン製造法の開発, 第 21 回 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション, 2016.5, 東京.

M. Narizuka, S. Ishikawa, M. Ohshima, S. Nagashima, H. Kurokawa, Ethylene oligomerization using heterogeneous catalysts consisting of bis(imino)pyridine complex and cobalt mica, Asian Polyolefin Workshop 2015.11, 東京.

〔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・教授
研究者番号: 50292652

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし