

In situ 溶液 XAFS によるオリゴエチレン合成触媒の構造解析 XAFS-DFT-based Investigation of Homogeneous Transition-Metal Catalysts for Ethylene Oligomerization

高谷 光 ^{a,b}, 相田 冬樹 ^c
Hikaru Takaya ^{a,b}, Fuyuki Aida ^c

^a 京都大学化学研究所, ^b 分子科学研究所, ^c ENEOS

^a Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., ^b Institute for Molecular Science, ^c ENEOS Co. Ltd.

ピリジンビスイミン配位子を有する鉄およびニッケル錯体触媒を用いるエチレンオリゴマー化反応において、MAO による触媒活性化の機序を明らかにするために DFT 計算と XAS を組合せた解析を行った。MAO を用いるエチレン重合反応は実験・理論両面から詳細な研究が行われているが、直接観察に基づく活性種の同定や構造解析はほとんど報告例が無い。今回、ニッケル触媒のトルエン溶液に MAO および MAO/エチレンを加えて調製した反応溶液中 Ni K 端の *in situ* XAS 測定とニッケル触媒種の同定を目的とした実験を行った。

キーワード：XAFS, 重合触媒, エチレンオリゴマー

背景と研究目的：エチレン重合物は現代の産業基盤を支える最も重要な素材の一つであり、特に高分子量のエチレン重合物は最も生産量の多いプラスチックであり年間 1 億 7 千万トンが製造され、自動車、建築物、家電製品などあらゆる分野で用いられている。申請者ら（相田）らは、ENEOS（旧 JXTG）において新奇な鉄-ニッケル複合型重合触媒の開発に成功し、潤滑油分野で重要な分子量 1000 程度の低分子量エチレン重合物（以下、エチレンオリゴマー）の製造に有効であることを見出した[1, 2]。図 1 に示す様に、本触媒技術は米国の Brookhardt（1998 年）[3]および英国の

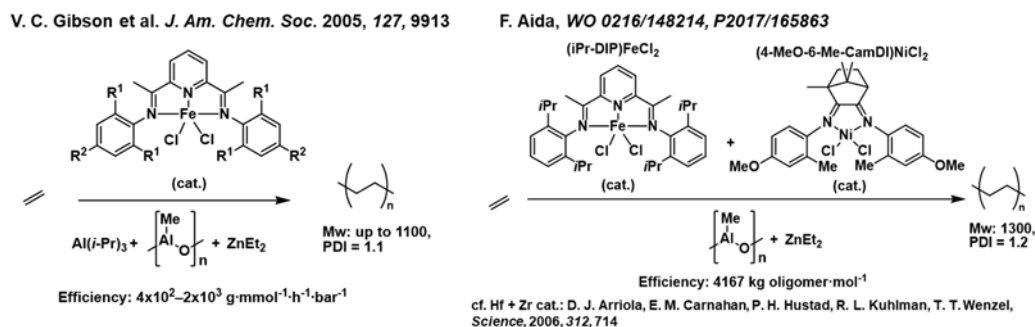


図 1. イミン-鉄錯体触媒を基盤とする連鎖移動型エチレンオリゴメリ化反応

Gibson（1999 年）[4]らが独立に見出した、イミン化合物-鉄錯体触媒に関する基礎技術および同 Gibson（2005 年）および米国ダウコーニング社が開発した連鎖移動型重合(Chain Transfer Polymerization/Chain Shuttling Polymerization)[5]を組合せたものである。これら二種の触媒技術の融合による重合技術は、エチレンにとどまらず様々なオレフィン重合の基礎技術として高分子科学研究および工業化学研究における最重要研究課題の一つとなっている。そのため、発見されて以来 20 年が経過した現在でも世界規模で活発な研究が行われているが、正確な重合機構が明らかとなっていない。特に、イミン-鉄錯体触媒と重合助剤であるメチルアルミノキサン(MAO)から生成する触媒活性種の分子構造、あるいは鉄触媒上で成長したエチレン重合鎖が、連鎖移動剤であるジエチル亜鉛(ZnEt_2)および重合停止触媒へ移動する反応機構の詳細については未解明の部分が多い。この重合触媒系の作用機序の詳細については、DFT 等の第一原理計算による機構推定が行われてきたが、鉄やニッケルの様な常磁性錯体触媒を含む反応系では溶液 NMR を用いた機構研究が困難であることから、分光学的手法による触媒活性種の構造決定や連鎖移動機構の直接観察はほとんどなされていない。より高活性かつ制御性の高い重合触媒を開発するためには、正確な

重合機構の解明が不可欠であり、重合反応条件下で触媒種の同定・構造決定を行える手法の開発が喫緊の課題となっている。

申請者らは、常磁性触媒種の同定・構造決定に対して有効な溶液 XAFS と DFT 計算を組合わせた XAFS-DFT 法が、NMR では分析の困難な反応溶液中活性種の同定・構造解析に有効であることに着目し、鉄-ニッケル複合型重合触媒の触媒種の構造決定を目的とした研究に取り組んだ。本研究によって、イミン-ニッケル錯体触媒/MAO によるエチレン重合の XAFS-DFT その場観察が可能となれば、工業的に重要な様々オレフィン重合反応の機構研究のための一般的な分析手段を世の中に提示できると考えた。

実験： BL14B2 に付設のグローブボックスを用いて、アルゴン雰囲気酸化において調製したニッケルの触媒溶液および反応溶液 (MAO, ZnEt₂, エチレンを含む) を溶液セルに封入し、XZ ステージに固定して Ni K 端(8.3 KeV)で XAFS 測定を行った。その結果、Ni 触媒、MAO およびエチレン共存下における Ni K 端の XANES/EXAFS スペクトルを得ることに成功した。

結果および考察：

イミン-ニッケル錯体触媒、イミン-ニッケル錯体触媒/MAO、イミン-ニッケル錯体触媒/MAO/エチレンの三種類の溶液から得られた Ni K 端 XANES スペクトルを図 2 に示した。これら XANES スペクトルのエッジシフトおよびプリエッジピークの特徴から、ニッケル触媒と MAO からの二価アルキル鉄中間体の生成とアルキル鉄中間体とエチレンとの反応からの二価カチオン性ニッケル錯体が生成していると考えられる結果を得た。二価カチオン種が触媒活性種であるという DFT 計算による機構研究の結果を強く支持するものであった。

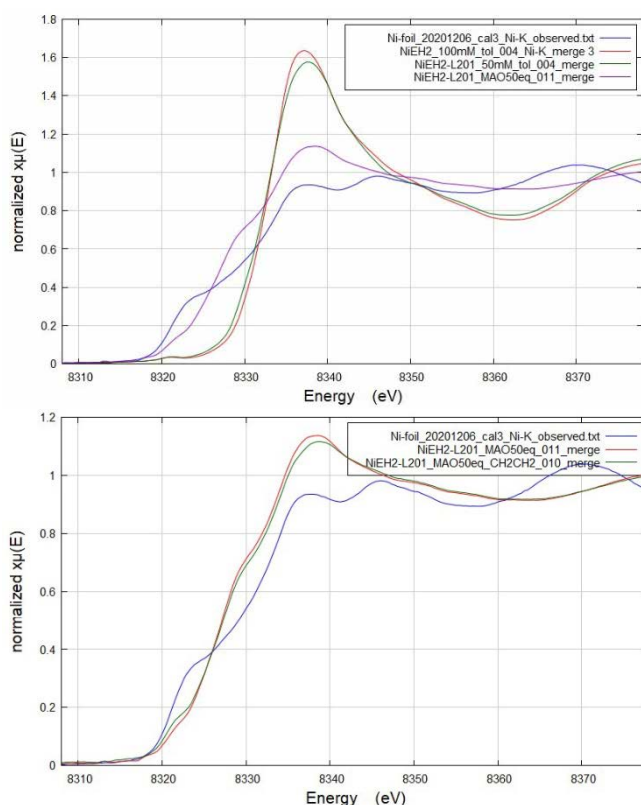


図 1. イミン-ニッケル錯体触媒/MAO/エチレン混合物の Ni K XANES スペクトル

参考文献：

- [1] F. Aida, K. Tagawa, WO2018/043418.
- [2] F. Aida, K. Tagawa, WO2016/136892.
- [3] M. Brookhart *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [4] V. C. Gibson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728
- [5] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science*, **2006**, *312*, 714.