



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
**フォトンファクトリーにおける産業利用促進
 利用報告書**

課題番号 : 2013I011
 研究責任者 : 山口 展史、出光興産株式会社
 利用施設 : 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-12C
 利用期間 : 2014年1月～2014年12月

溶液中におけるジルコノセン重合触媒の構造解析

Local Structure Analysis of Zirconocene Catalyst in Solution

山口展史、長町俊希、岡本卓治、片山清和、牧野剛士、宮川利文
 Hiroshi Yamaguchi, Toshiki Nagamachi, Takuji Okamoto, Kiyokazu Katayama,
 Takeshi Makino, Toshihumi Miyagawa
 出光興産株式会社
 Idemitsu Kosan Co., Ltd.

アブストラクト:

助触媒によるジルコノセン錯体の構造変化に着目して溶液 XAFS 測定を行った。ジルコノセン錯体トルエン溶液に助触媒を添加すると、Zr-Cl 結合が消失した。また、カーブフィッティングと ^1H NMR の結果から、助触媒添加により生成した結合は Zr-H-Al であることを確認した。

The change of the structure of Zirconocene complex by treating with co-catalysts in solution was investigated by XAFS (X-ray Absorption Fine Structure). When co-catalysts were added to the toluene solution of Zirconocene complex, Zr-Cl bond disappeared. Moreover, the existence of Zr-H-Al bond in the complexes *in situ* was proved by the curve fitting and ^1H NMR.

キーワード: 均一系触媒、ジルコノセン錯体、XAFS

1. はじめに:

日常生活に不可欠な合成樹脂の一つであるポリオレフィン、一般的に触媒存在下でオレフィンモノマーを重合して製造する。重合触媒は溶媒に不溶な不均一系触媒と、溶媒に可溶な均一系触媒に大別される。均一系触媒から製造されるポリオレフィンと不均一系触媒から製造されるポリオレフィンと比較して、分子量分布やモノマー配列のような一次構造の分布が狭く、精密な機能制御が可能となるため、機能性合成樹脂開発のなかで均一系触媒の担う役割は大きい。しかし、重合反応中での触媒の挙動については未解明な部分も多い。たとえば、均一系触媒の一つであるメタロセン錯体は助触媒と反応させることにより活性化され、重合活性を発現するが、その活性化機構は明らかとなっていない。

現在までにメタロセン触媒の重合メカニズム解明や活性向上を目的として、種々の検討がなされてきた。例えば、異なる金属種、置換基を

有するメタロセン錯体を合成し、それらの重合評価による最適条件の構築や、速度論的観点での重合系内の平衡の推測、同位体効果による反応メカニズムの解明などが挙げられる^{[1][2][3]}。合成錯体の同定法としては、単結晶 X 線構造解析、核磁気共鳴分光法 (NMR)、赤外分光や質量分析などが有用である^{[4][5][6]}。また、近年、触媒活性と錯体構造の相関解明や NMR 解析が困難な系に XAFS が活用されている^{[7][8]}。XAFS はこの分野において測定可能な元素が比較的多く、サンプルの形状を問わない有意性から、局所構造解析に対し有用な手法である。

本研究の対象であるジルコノセン錯体(以下、Zr 錯体)溶液は、助触媒のトリイソブチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$;以下、TIBA) とジメチルアニリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート ($[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;以下、Borate) の 2 種類を添加することで重合活性を示す。今回、助触媒添加による構造変化を明らかにし、重合活性向上の寄与因子である Zr 錯体の局所構造を

把握するために、溶液中における Zr 周辺の構造変化に着目して XAFS を測定した。

2. 実験と解析：

測定した Zr 錯体及び、助触媒の分子構造を図 1 に記す。本研究で用いた Zr 錯体は嫌気試料であるため、調製サンプルの測定容器への封入は窒素雰囲気下のグローブボックス内で行なった。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設(PF)の BL-12C で行い、Zr-K 吸収端及び Br-K 吸収端を測定した。解析ソフトは Ifeffit 1.2.11 (Athena, Artemis)を用いた。

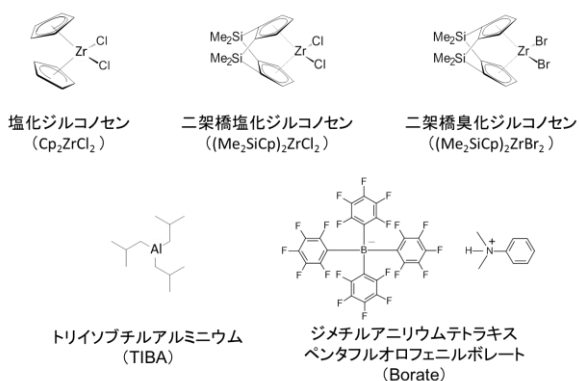


図 1. 測定した Zr 錯体及び助触媒の分子構造

2.1. 粉末試料

錯体粉末試料は窒化ホウ素（ナカライテスク株式会社）で希釈し、ペレットを作製した。作製したペレットは水分透過性が低いアルミパックに入れ、熱封止した（図 2(a)）。検出器はイオンチャンバーを使用し、オートサンプラーを用いて透過法で測定した。

2.2. 溶液試料

溶液試料は Zr 錯体の濃度が 1~4 mM のトルエン溶液を調製した。溶液測定用セルは密封型窒化ケイ素窓の溶液セル(京都大学化学研究所中村研究室所有：図 2(b))と片面研磨ガラス密封セル(幕張理化学硝子製作所：測定面約 300 μm ：厚、図 2(c))を用いた。検出器は 19 素子半導体検出器(MSSD)を使用し、蛍光法にて測定した。

3. 結果及び考察：

Zr 錯体の単結晶 X 線構造解析及び、Zr 錯体粉末試料の XAFS 解析結果からピーク同定を行い、次に Zr 錯体溶液の XAFS 測定により助触媒添加による構造変化を調べた。なお、本報告書にお

いて原子間距離は全て、位相シフトを考慮していない動径構造関数上の距離である。

3.1. 動径構造関数のピーク同定：

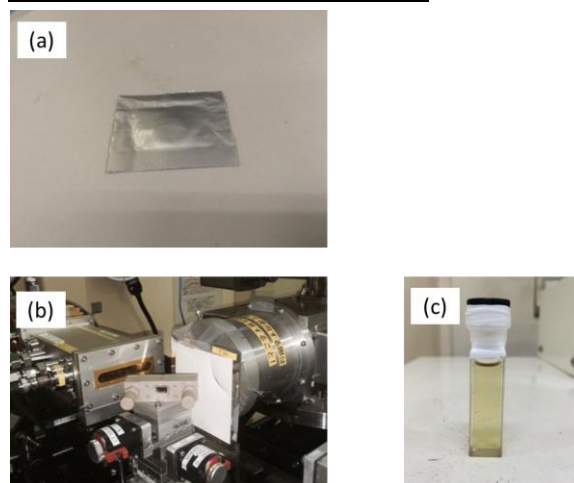


図 2. サンプル容器および溶液セル

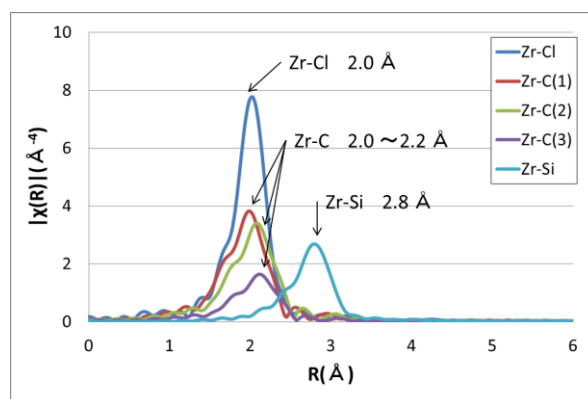


図 3. 単結晶 X 線構造解析結果から理論計算した $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ の動径構造関数

本検討で用いた $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ の単結晶 X 線構造解析結果から FEFF6 を用いて XAFS 振動を理論計算し、動径構造関数を求めた（図 3）。計算の結果、動径構造関数では、Zr-Cl、Zr-Si の各ピークは 2.0 Å、2.8 Å に現れる。Zr-C においては Zr が Cp 環から等距離に位置せず、2.0 ~ 2.2 Å に複数の原子間距離を持つ。

図 4 に Cp_2ZrCl_2 および $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ 錯体粉末について、本実験により得られた Zr 原子の動径構造関数を示す ($k \sim 14 \text{ \AA}^{-1}$)。いずれの Zr 錯体においても、約 1.9 Å にピークが観測された。Zr-C 及び Zr-Cl は、結合距離に大きな差がないため、これらの結合に由来する動径構造関数は一つのピークとして現れた。一方、 $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ では特異的に 2.8 Å のピークが

測定された。これは Cp 環の架橋元素である Si との相関を示すものであり、図 3 の結果もこれを支持するものであった。

ハロゲンが異なる Zr 錯体粉末

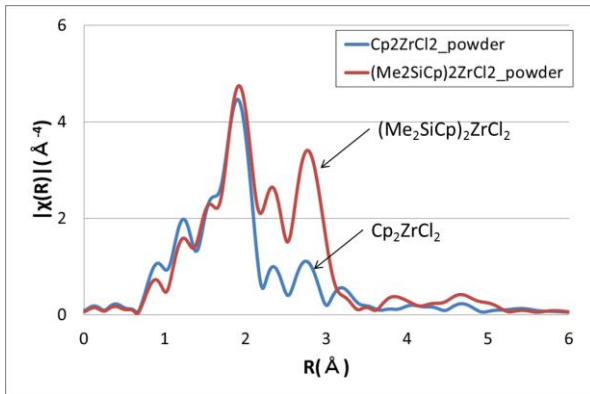


図 4. Zr 錯体粉末における Zr 原子の動径構造関数(青: Cp_2ZrCl_2 、赤: $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$)

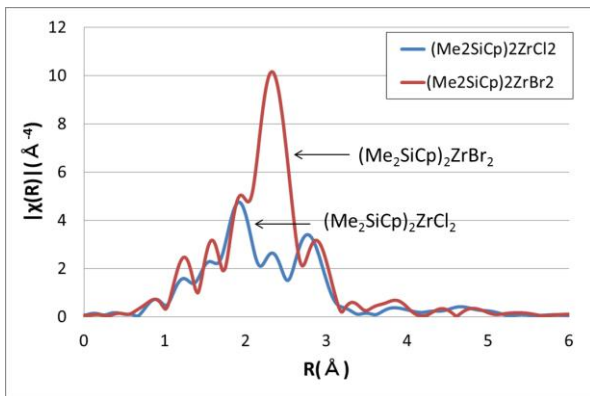


図 5. Zr 錯体粉末における Zr 原子の動径構造関数(青: $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ 、赤: $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$)

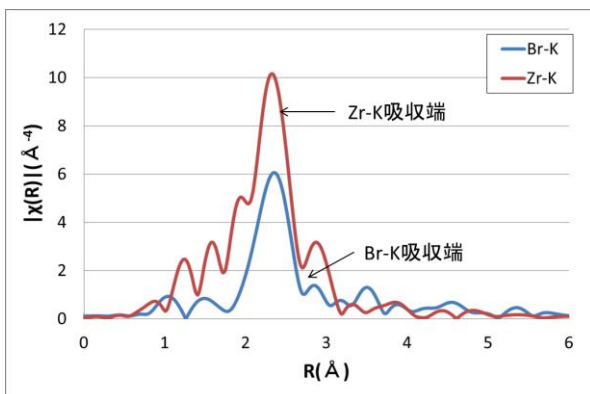


図 6. $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$ 錯体粉末における動径構造関数(青: Br-K 吸収端 EXAFS 測定、赤: Zr-K 吸収端 EXAFS 測定)

$(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ 及び $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$ について、

本実験により得られた Zr 原子の動径構造関数を図 5 に示す($k \sim 14 \text{ \AA}^{-1}$)。Cl を Br 置換することにより 2.4 \AA のピーク強度が増加した。Br-K 吸収端の測定からも同様に、2.4 \AA の位置に単一のピークがあり、Zr-Br 結合であることが分かった(図 6)。Zr-Br に着目して測定することは Zr-C とピークが重複しないため、重合系中でのハロゲンの挙動を把握する手段として有用と考えられる。

Zr-Cp 環の結合、分子骨格は非常に剛直であり、溶液中で助触媒が反応した場合の構造変化は小さいと推測される¹⁹⁾。そこで当該測定においては、助触媒添加による Zr-ハロゲン結合の構造変化に着目した。

3.2. 助触媒添加時の錯体構造

3.2.1 助触媒添加による $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ の構造変化

$(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ のトルエン溶液(4 mM)に助触媒を作用させた場合の Zr 原子の動径構造関数を図 7 に示す($k \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$)。

助触媒未添加の $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ トルエン溶液

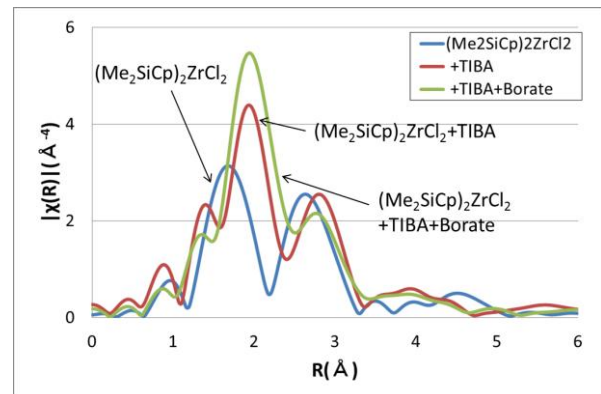


図 7. $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ トルエン溶液における Zr 原子の動径構造関数(青: $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ 、赤: $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2 + \text{TIBA}$ 、緑: $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2 + \text{TIBA} + \text{Borate}$)

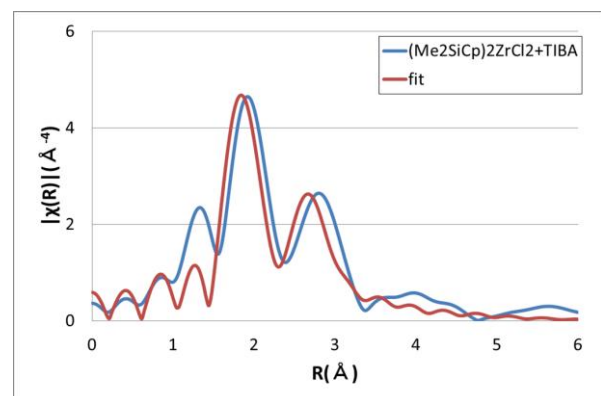


図 8. $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$ のカーブフィッティング結果(青: $(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2 + \text{TIBA}$ 、赤: フィッティング結果)

において、1.7 Å付近に Zr-C、Zr-Cl のピークが一つのピークとして現れ、2.7 Åの付近に Zr-Si のピークが観測された。

($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$) に助触媒の TIBA を添加したトルエン溶液 ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2 + \text{TIBA}$) において、1.8 Åのピーク強度が低下し、2.0 Åのピーク強度が増加した。類似錯体の同様の反応において、Zr-H-Al 結合を有する錯体が生成することが知られていることから^[9]、本結果における強度変化は、Cl の脱離、Zr-H-Al 結合生成によるものと考えられる。なお、FEFF6 を用いたカーブフィッティングにおいて、Zr-H-Al を仮定したモデルは動径構造関数を完全には再現しないものの比較的良く一致している(図 8)。残差の原因は、フィッティングを収束させるために束縛条件を設定したことや主成分以外の生成物の影響と考えられる。

($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$) にさらに助触媒の Borate を添加したトルエン溶液 ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2 + \text{TIBA} + \text{Borate}$) において、TIBA 添加時の構造と大きく変わらなかった(図 7)。一般に、Borate は Zr 錯体のカチオン化に寄与すると考えられていることから^[9]、本結果に置いても Zr 錯体がカチオン化し、Zr の局所構造は変化しなかったと考えられる。

3.2.2. 助触媒添加による($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$) の構造変化

($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$) のトルエン溶液(2 mM)に助触媒を作用させた場合の Zr 原子の動径構造関数を図 9 に示す($k \sim 13 \text{ \AA}^{-1}$)。($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$) 溶液測定の結果を踏まえ、濃度、積算時間、セル等を改良し実験したため S/N 比が向上し、フーリエ解析可能な k 範囲が拡大した。

助触媒未添加の($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$) トルエン溶液において、2.4 Å付近に Zr-Br、2.9 Åの付近に Zr-Si のピークが観測された。

($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$) に助触媒の TIBA を添加したトルエン溶液 ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2 + \text{TIBA}$) では、Zr-Br の 2.4 Åのピーク強度は低下し、2.0 Å付近に新たにピークを観測した。NMR の結果においても Zr-H-Al のシグナルが検出されたことから(図 10)、($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$) の場合と同様に動径構造関数の強度変化は Zr-H-Al の生成に起因するものと考えられる。

($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$) にさらに助触媒の Borate を添加したトルエン溶液($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2 + \text{TIBA} + \text{Borate}$)においても、2.0 Åのピークにおいてのみ強度変化があり、($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2$) の場合と同様に、Borate は Zr 錯体のカチオン化に寄与してい

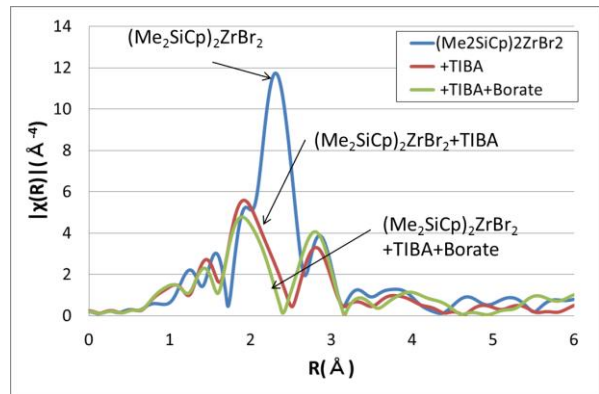


図 9. ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$) トルエン溶液における Zr 原子の動径構造関数(青: ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$)、赤: ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2 + \text{TIBA}$)、緑: ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2 + \text{TIBA} + \text{Borate}$))

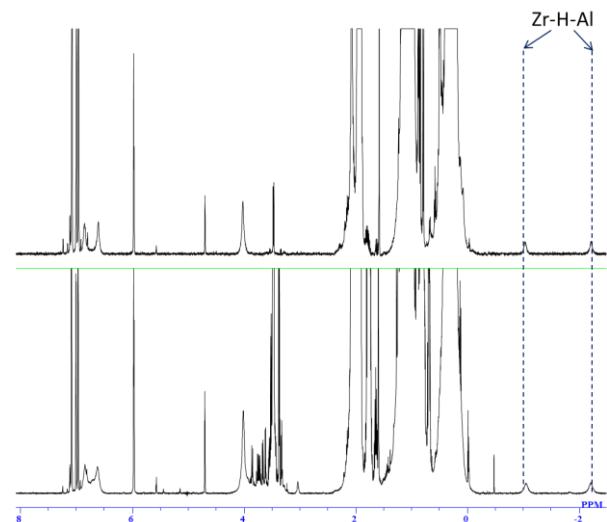


図 10. ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrCl}_2 + \text{TIBA}$ (上)と($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2 + \text{TIBA}$ (下)の ^1H NMR スペクトル

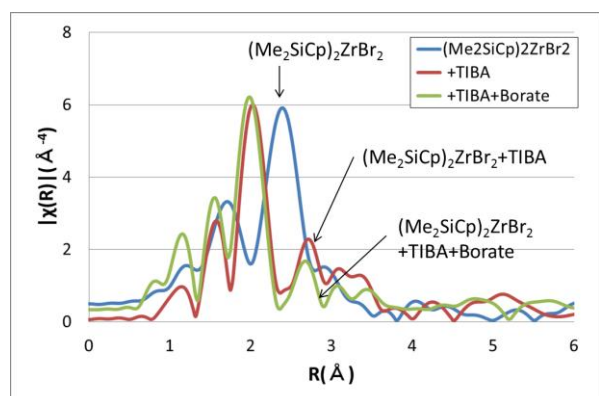


図 11. ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$) トルエン溶液における Br 原子の動径構造関数(青: ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2$)、赤: ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2 + \text{TIBA}$)、緑: ($(\text{Me}_2\text{SiCp})_2\text{ZrBr}_2 + \text{TIBA} + \text{Borate}$))

ると考えられる。

Br 置換の利点として、比較的容易にハロゲンからの XAFS 測定が可能なが挙げられる。特に、Br は Zr-C とピーク位置が重ならないため、Br の挙動を把握しやすい。(Me₂SiCp)₂ZrBr₂ のトルエン溶液(2 mM)に助触媒を作用させた場合の Br 原子の動径構造関数を図 11 に示す(k~13 Å⁻¹)。助触媒未添加の((Me₂SiCp)₂ZrBr₂)トルエン溶液は錯体粉末と同様に、Br-Zr である 2.4 Å のピークが観察された。助触媒の TIBA 添加((Me₂SiCp)₂ZrBr₂+TIBA)により、この 2.4 Å のピークは消失し、約 2.0 Å のピーク強度が増加した。このピークの同定は出来ていないが、さらに助触媒である Borate を添加((Me₂SiCp)₂ZrBr₂+TIBA+Borate)しても、この 2.0 Å のピークは変化しないことが分かった。このことからハロゲンが触媒重合活性化には寄与していないことが推察される。

4. まとめ：

単結晶 X 線構造解析及び錯体粉末試料の XAFS 解析結果から、動径構造関数のピーク同定を行った。その結果をもとに Zr 錯体溶液 XAFS 測定を行い、助触媒添加による構造変化を評価した。TIBA 添加では、ハロゲンの脱離と Zr-H-Al 結合の生成を確認し、TIBA と Borate の両方を添加すると、Zr 周辺の局所構造変化は TIBA のみ添加した場合と変化がなかった。Borate は Zr 錯体のカチオン化に寄与していると推定した。

本検討によって、低濃度のジルコノセン重合触媒において局所構造変化の評価に XAFS が有用であることが確かめられた。また Br 置換することで軽元素である Cl と比べ比較的容易にハロゲンからの構造評価が可能であり、触媒重合の活性化過程の絞り込みに有用であることが分かった。

今後、モノマー添加や温度制御など反応場に近しい系や工業プロセスに即した系へ応用し、重合活性向上の指針策定や失活要因究明を検討する。また、その他均一系触媒をはじめとする溶液状態での局所構造評価への展開も検討する。

謝辞：

本研究は君島研究員をはじめとする高エネルギー加速器研究機構の方々、京都大学高谷光准教授のご協力とアドバイスのもと実施されました。ここに感謝の意を表します。

参考文献：

[1] P. Ransom, A. E. Ashley, N. David Brown, A. L.

Thompson, D. Hare, *Organometallics*, 30(4) (2011) 800–814

[2] T. Cuenca, M. Galakhov, E. Royo, P. Royo, *Journal of Organometallic Chemistry*, 515(1–2) (1996) 33–36

[3] L. V. Parfenova, S. V. Pechatkina, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev, *Russian Chemical Bulletin*, 54(2) (2005) 316–327

[4] S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, L. M. Henling, M. W. Day, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1805–1813

[5] Z. Guo, DC. Swenson, RF. Jordan, *Organometallics*, 13 (1994) 1424–1432

[6] A. R. Siedle, R. A. Newmark, J. N. Schroepfer, P. A. Lyon, *Organometallics*, 10 (2) (1991) 400–404

[7] H. Asakura, T. Shishido, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 4029–4034

[8] F. Silveira¹, D. Santos de Sá², Z. Novais da Rocha², M. C. M. Alves¹, J. H. Zimnoch dos Santos, *X-Ray Spectrometry*, 37(6) (2008) 615–624

[9] C. Götz, A. Rau, G. Luft, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184 (2002) 95–110

成果発表状況：

高分子分析討論会にてポスター発表予定

*hiroshi.yamaguchi03@idemitsu.com