

メタロセン触媒の高イソ選択的オレフィン重合反応の量子化学的機構解明

—遷移状態構造における歪と緩和—

○折本 裕一、白根 聡、青木 百合子 (九大院・総理工)

【序】 均一系触媒であるメタロセンは高立体選択的オレフィン重合である上、研究・設計のしやすさから 1980 年のカミンスキーらの発見以来、実験研究に加え、理論分野においても反応機構や選択性の解明を目指して多くの研究が進められてきた。しかし、触媒活性や停止反応の問題(分子量が上がりにくい)、共重合の制御の難しさ、多量に必要な助触媒などの課題や、理論計算においても多数の重要な研究が存在^[1]するものの未だそのメカニズムについては曖昧な点が多い。現状、電子状態を考慮する量子化学計算は結合生成・解離を伴う反応機構を明らかにするための有力な第一歩である。本研究では、メタロセンによる高イソ選択的オレフィン重合反応について、遷移状態を通過する際の構造歪とその緩和、それに伴う構造変化量という観点から量子化学計算による機構解明を目指した。

【方法】 C_2 対称を持つジルコノセン $rac\text{-SiMe}_2\text{-bis(1-(2-Me-(4-PhInd))ZrMe}_2$ によるプロピレン重合について 4 種のモノマー配位に対する移動挿入反応をモデルとした(図 1)。モノマー挿入は奇数と偶数で C_2 回転を満たすように交互にサイトが変わる。配位はモノマー中メチル基が金属中心から遠い Primary (1,2) と近い Secondary (2,1)、および re/si 面の組み合わせで分類される。1,2-re 配位による重合反応を基本とし、4 種のモノマー挿入を特定ステップにおける配位エラーという視点で比較した。遷移状態構造最適化、振動解析、固有反応座標から反応経路を求め、活性化エネルギー(E_a)を求めた。助触媒の役割を調べるため、ホウ素系カウンターアニオン $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ も計算に含めた。

【結果・考察】 モノマー挿入各ステップ(N=1~7)を調べたが、N=1 (1,2-si が有利)を除き、1,2-re が最も低い E_a を示した(1,2-re < 2,1-si < 1,2-si < 2,1-re の順)。ただし、N=1 の 1,2-si の生成物は 1,2-re の生成物の回転異性体である。 E_a の傾向は N=3 あたりから収束しており、生成ポリマーが活性点に与える影響は小さいと言える。また、助触媒の効果として触媒本体の電子状態の C_2 対称を崩し、 E_a に奇偶性を生み出すことも分かった。なぜ 1,2-re が最小の E_a であり続けるのか? 反応物側ではモノマーを回転させるなど立体障害を避けるための動きが見られるが、遷移状態では 4 中心遷移構造をとらざるを得ず、構造歪が増す。歪解消のため遷移状態でポリマー鎖やリガンドが動くがその解消は限定的で、残った歪が反応バリアに繋がると考えられる。歪解消の大きさは定性的には反応物→遷移状態間の構造変化量から評価できる。核間反発の変化を系の各部位ごとに分割し、さらにその絶対値の総和をとったものを構造変化量 ($|\Delta E_{N-N}| = \sum_i |\Delta E_{(N-N)_i}|$) と定義して調べたところ E_a との相関が見られた。この歪と緩和の大きさは反応物→遷移状態の反応経路長にも関連した傾向が見られる(図 2)。最も有利な 1,2-re ではモノマーのメチル基が終始開いた空間に向いており、歪・緩和ともに小さく、最も短い効率的な反応経路といえる。他の経路は歪を解消するため系全体が大きく構造変化し反応経路が長いにも関わらず、遷移状態構造の制約のために十分に歪を解消できず、高い E_a が残っている。現時点では定性的な議論にとどまるが、歪と緩和の関係について詳細を掴めれば、モノマー選択性のほか、触媒活性や共重合の制御にも展開可能と考えられる。

【参考文献】 [1] 例えば(a) H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687. (b) K. S. Sandhya, N. Koga, M. Nagaoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1093. など

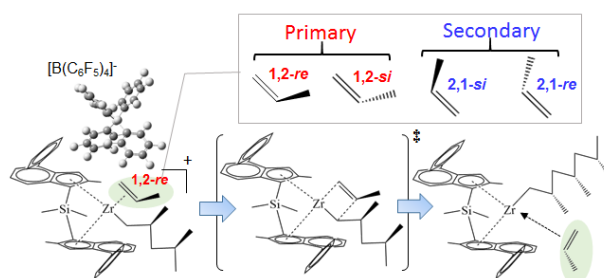


図 1. モノマー配位 (4 種) と移動挿入反応

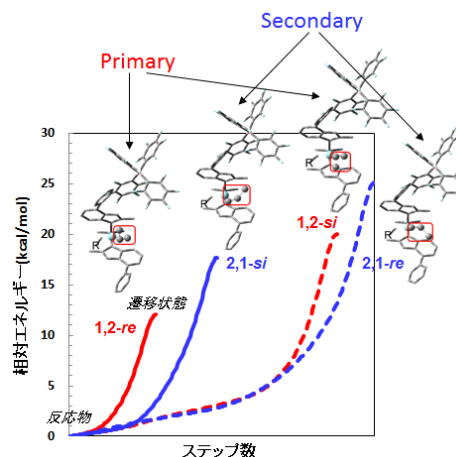


図 2. 反応経路長と活性化 E の高さ (反応物→遷移状態)