

# Red Moon方法論を用いた (pyridylamido)Hf(IV) 触媒による エチレン/1-オクテン共重合シミュレーション

<sup>1</sup>名大院情報, <sup>2</sup>名大価値創造センター, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大ESICB

○三澤奈々<sup>1</sup>, 鈴木雄一<sup>1</sup>, 古賀伸明<sup>1,2</sup>, 長岡正隆<sup>1,2,3,4</sup>

【序】(pyridylamido)Hf(IV)錯体は高活性な  $\alpha$ -オレフィン重合能を持つカチオン性触媒として知られ(以下Hf触媒)、エチレンと1-オクテンの共重合触媒として注目されている[1]。このHf触媒に対する助触媒として二種類の対アニオン $B(C_6F_5)_4^-$ と $MeB(C_6F_5)_3^-$ が広く用いられている。一般には $B(C_6F_5)_4^-$ を用いた方が $MeB(C_6F_5)_3^-$ よりも重合反応が速く進行することが知られているものの、挿入反応においてこれら対アニオンが果たす役割[2]は未だ十分に解明されていない。そこで本研究では、1-オクテン挿入反応に対する各対アニオンの電子的な影響を量子力学(QM)計算により、動的な影響をレプリカ交換分子動力学(REMD)計算によりそれぞれ解析した。さらに、これらの結果をもとに、Red Moon (RM)方法論[3]を用いて1-オクテン単独重合反応及びエチレン/1-オクテン共重合反応[4]の全原子シミュレーションを行い、それらの微視的機構の解明を試みた。

【計算方法】QM 計算では、Hf 触媒と 1-オクテンに加えて  $B(C_6F_5)_4^-$  または  $MeB(C_6F_5)_3^-$  からなる二通りのイオン対-1-オクテン系を作成し、1-オクテン挿入反応における各種自由エネルギーを求めた。計算レベルは M06/6-31G\*\* (Hf: LANL2DZ+f polarization functions)を指定し、Gaussian16 を用いて計算を行った。REMD 計算では、 $B(C_6F_5)_4^-$  及び  $MeB(C_6F_5)_3^-$  それぞれについて、Hf 触媒×1 と対アニオン×1、トルエン溶媒×100 からなるモデル系 I、及びそれらに1-オクテン×50を加えたモデル系 II を準備し、Amber14 を用いて 330 K の温度で計算を行った。

【結果・考察】1-オクテン挿入反応に対するイオン対-1-オクテン系の QM 計算結果から、 $B(C_6F_5)_4^-$  は電子的影響が小さく、遷移状態(TS)では、Hf 中心から脱離した構造(Fig. 1(a))をとることが判明した。他方で、 $MeB(C_6F_5)_3^-$  は電子的影響が大きく、その TS では Hf 中心に配位する構造(Fig. 1(b))[2]をとることが判明した。

そこで、これら対アニオンが各遷移状態に至る運動状態を調査するために REMD 計算を実行した。その結果、 $B(C_6F_5)_4^-$  の場合は、1-オクテン無しの系 I において Hf 中心に配位した状態 X が主であるのに対し、1-オクテン有りの系 II においては Hf 中心から脱離した状態 Y 及び Z が主であることが判明した(Fig. 2)。従って、 $B(C_6F_5)_4^-$  配位系では、Hf 中心に配位した初期状態 X から、1-オクテンの配位とともに  $B(C_6F_5)_4^-$  が脱離した状態 Y を経て、Z に対応する遷移状態(Fig. 1(a))に至ることが示唆された。他方  $MeB(C_6F_5)_3^-$  配位系では、1-オクテンの有無に関わらず、Hf 中心に配位した状態 X が主であることが判明し、 $MeB(C_6F_5)_3^-$  は Hf 中心に配位したまま 1-オクテン挿入反応の遷移状態(Fig. 1(b))に至ることが示唆された (図は省略) [5]。

発表当日は RM 方法論を用いた重合反応シミュレーションの結果も含めて詳細に議論する。

## 【参考文献】

- [1] J. Klosin, P. P. Fontaine and R. Figuroa, *Acc. Chem. Res.* **48**, 2004 (2015).
- [2] K. Matsumoto, M. Takayanagi, S. K. Sankaran, N. Koga and M. Nagaoka, *Organometallics* **37**, 343 (2018).
- [3] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto and N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.* **583**, 80 (2013).
- [4] K. Matsumoto, M. Takayanagi, Y. Suzuki, N. Koga and M. Nagaoka, *J. Comput. Chem.* **40**, 421 (2019).
- [5] N. Misawa, Y. Suzuki, N. Koga and M. Nagaoka, *Organometallics*, in preparation.

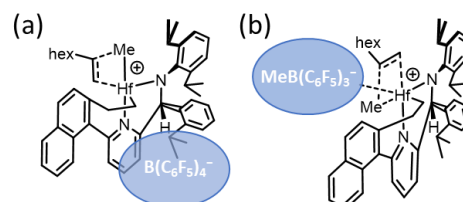


Fig. 1. Transition states of 1-octene insertion with (a)  $B(C_6F_5)_4^-$  and (b)  $MeB(C_6F_5)_3^-$ .

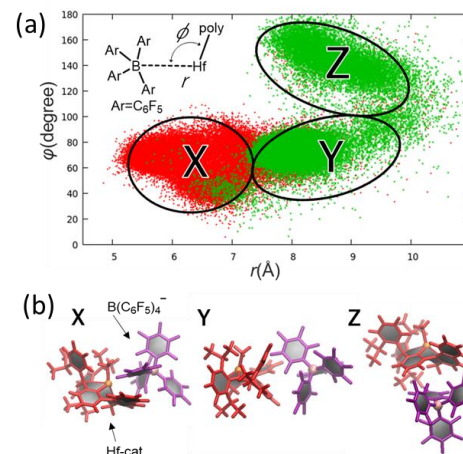


Fig. 2. (a) State distribution obtained from the REMD trajectories of Hf-cat with  $B(C_6F_5)_4^-$  along  $r$  and  $\phi$  for the systems; I: red and II: green. (b) The corresponding states X, Y and Z.