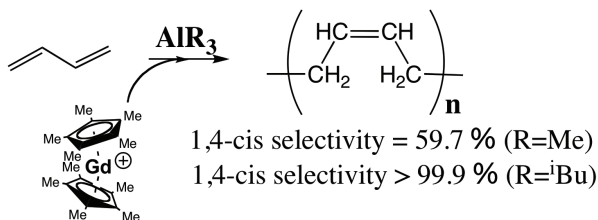


3P110

ガドリニウム錯体触媒によるブタジエンの重合反応に関する理論的解析
(名大院情報科学) ○小島幸弘、古賀伸明

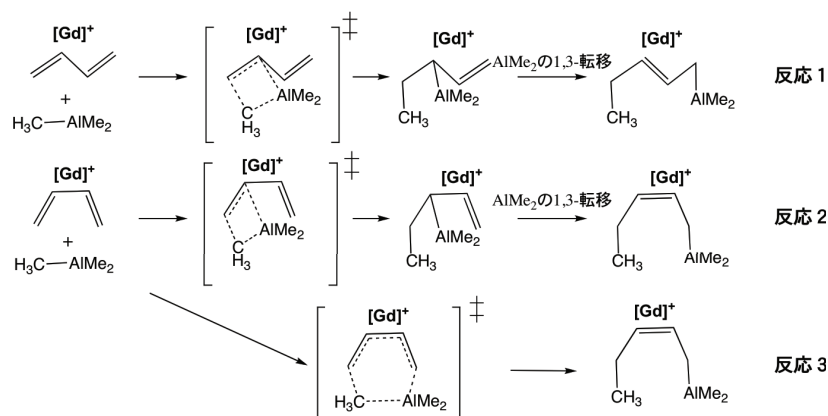
【序論】

ブタジエンの高シス選択的重合反応は、得られたポリマーが優れた弾性特性を示し、合成ゴムとして用いることができるため、非常に興味を持たれている。近年、カチオン性ランタニド錯体触媒 $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}]^+(\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_5)$ および助触媒トリアルキルアルミニウム AlR_3 を用いることによって非常に高いシス選択性を示すブタジエンの重合反応が実験的に実現された。特に、ガドリニウム錯体触媒 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ および Al^iBu_3 を用いた場合、ほぼ完全なシス選択性(>99.9%)および分子量と分子量分布の制御が可能であるとして注目を集めている。しかし、この反応の反応機構および立体選択性を制御する因子に関しては未だ明らかになっていない。そこで本研究では、密度汎関数法を用いた電子状態計算によって、ガドリニウム錯体触媒によるブタジエンの重合反応に関する理論的解析を行った。

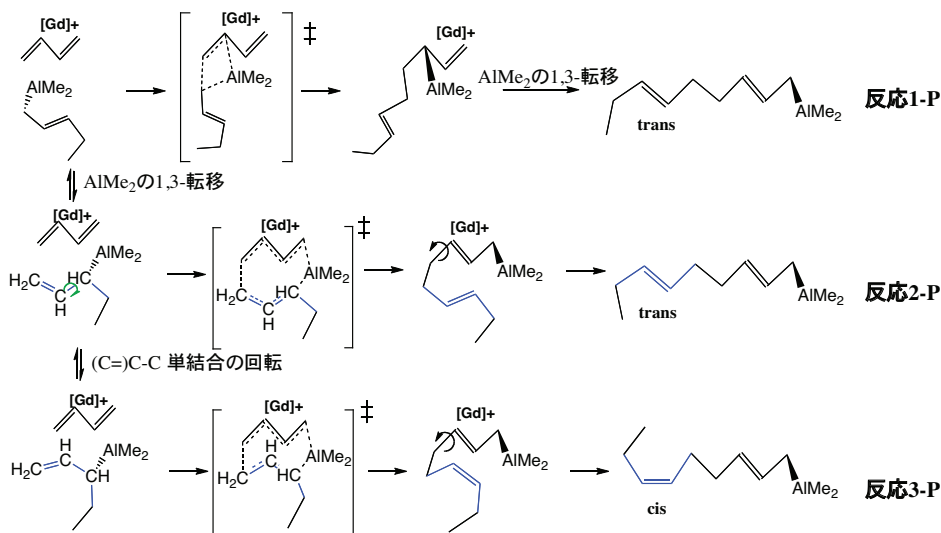


【計算方法】

部分被占 4f 軌道は 6s, 5d 原子価軌道よりもはるかに小さいため、一般に 4f 軌道はランタニド錯体の化学結合形成にあまり影響しないとされている。それゆえ、Gd に対しては 4f 電子までを有効内核ポテンシャル(ECP)で置き換えた基底関数 MWB53 を用いた。また、 Cp^* の Me に対しては 6-31G、その他の原子に対しては 6-31G**を用いた。すべての構造とエネルギーは密度汎関数法(B3LYP)で求めた。 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ 触媒と助触媒 AlR_3 (R=Me, ^iBu)によるブタジエンの重合反応モデルとして、Scheme1 に示す開始反応および Scheme2 に示す成長反応について計算を行った。



Scheme1. 比較した開始反応の反応機構



これらの反応では、まずブタジエン錯体を形成した後、アルキルアルミニウムが Gd^{+} の反対側からブタジエンと反応する。

【結果と考察】

計算の結果、開始反応では四員環遷移状態を通る Al-C 結合と *1,3-trans-butadiene* の反応(反応1)が、最もエネルギーの低いTSを通過して進行することがわかった(Fig.1)。六員環遷移状態(反応3)では、新たな C-C, Al-C 結合生成に無理な構造をとるためエネルギーが高いと考えられる。また、四員環遷移状態を同じ様に通る反応でもトランス型(反応1)のTSの方がシス型(反応2)のTSよりも 3.67 kcal/mol エネルギーが低かった。

成長反応では、八員環遷移状態を通る $C=C-C-Al$ と *1,3-trans-butadiene* の反応が、よりエネルギーの低いTSを通過して進行することがわかった。八員環遷移状態を通る2つの反応のうち、反応2-Pではトランス型生成物が得られるが、 $(C=C-C)$ 単結合まわりの回転を経る反応3-Pはシス型生成物を与える。これら2つの反応のTSのエネルギー差はわずか 0.19 kcal/mol であった。

当日は、成長反応の詳細と立体選択性について報告する予定である。

【参考文献】

Kaita,S.; Yamanaka,M.; Horiuchi,C.A.; Walatsuki,Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1359.

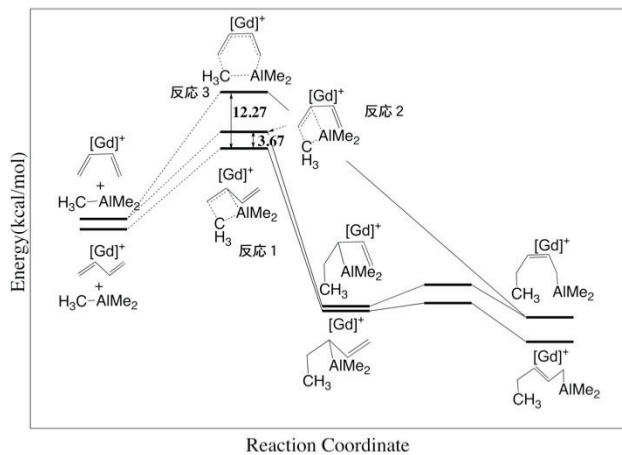


Fig.1 開始反応のエネルギー図