

## 4P112

### メタロセン型錯体触媒のメタセシス反応に関する理論的研究

(京大院工<sup>†</sup>、福井セ<sup>‡</sup>) ○青木勇司<sup>†</sup>、嶋田健一<sup>†</sup>、中尾嘉秀<sup>†</sup>、佐藤啓文<sup>†</sup>、榊 茂好<sup>†,‡</sup>

【緒言】 末端にアミン基をもつポリオレフィン、医薬中間体やイオン交換樹脂など広い有用性を持っている。このような機能性ポリオレフィンの合成法の一つとして、官能基を有する連鎖移動剤を使用する方法がある<sup>[1]</sup> (Scheme 1)。二級アミンを連鎖移動剤として使用したランタノイド錯体によるエチレン重合反応の例を Scheme 1 に示す。step 2 ではエチレンの挿入によってポリマー鎖が伸長し、step 3 ではアミンによる金属-ポリマー結合へのプロトンリシスによって、官能基をもつポリマーが生成し、同時に活性種が再生される。Step 3 は 4 中心のメタセシス反応であり、窒素-水素間と金属- $\alpha$ 炭素間の $\sigma$ 結合が切断され、新たに金属-窒素、炭素-水素間の $\sigma$ 結合が生成する。

本研究では、この step 2 と step 3 の電子的過程を理論的研究によって明らかにし、メタセシス反応の制御の理論的予測を試みた。

【計算方法】 構造最適化は B3PW91 汎関数を用いた DFT 法で行い、エネルギー変化は MP4(SDQ)法で行った。基底関数として Sc、Ti、Y、Zr、La、Hf は内殻電子を Christiansen の有効内核ポテンシャル<sup>[2]</sup>で置き換え、価電子を (541/541/211)で記述した<sup>[2][3]</sup>。H、C、N、F、Si には 6-31G\*を使用し、N にはさらに分極関数を加えた。ただし、Cp\*中のメチル基の C には 6-31G を用いた。計算モデルとして Cp\*<sub>2</sub>La(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; R = CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, or CF<sub>3</sub>)を採用した。これらの計算は全て Gaussian 03 で行った。

【結果と考察】 2 にエチレンが挿入する step 2 では、まずエチレン錯体 A<sub>et</sub>が形成される。A<sub>et</sub>において La と C の距離は 3Å 以上離れており、エチレンの配位はそれほど強くない (Table 1)。また 1 では H<sub>β</sub>と La の間に agostic 相互作用が形成されているが、この相互作用はエチレンの配位により切断される。遷移状態 TS<sub>et</sub>では La-C 結合(2.616 Å)はほぼ形成されているが、エチレンとアルキルの C-C 間は 2.101 Å であり、まだ離れている。H<sub>β</sub>-agostic 相互作用は再び形成されており、これによって TS<sub>et</sub>が安定化されていると考えられる。また生成物 B<sub>et</sub>でも H<sub>β</sub>-agostic 相互作用は存在する。活性障壁 E<sub>a</sub>を遷移状態とエチレン前駆錯体とのエネルギー差で、反応熱 $\Delta E$ を反応熱と生成物のエネルギー差でそれぞれ定義した。E<sub>a</sub>、 $\Delta E$ ともにアミンの置換基への依存は小さく、3 kcal/mol 以下であった(Table 1)。

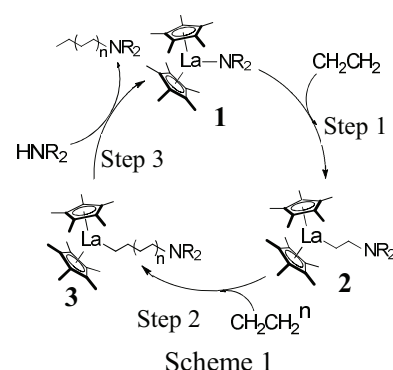


Table 1. step 2 でのエチレン配位の結合エネルギー (BE)、活性障壁 (E<sub>a</sub>)および反応熱 ( $\Delta E$ )

R	BE	E <sub>a</sub>	$\Delta E$
CH <sub>3</sub>	-12.6	15.6	-26.5
SiH <sub>3</sub>	-14.6	17.8	-24.8
CF <sub>3</sub>	-10.5	14.8	-24.9

MP4(SDQ)/ kcal mol<sup>-1</sup>

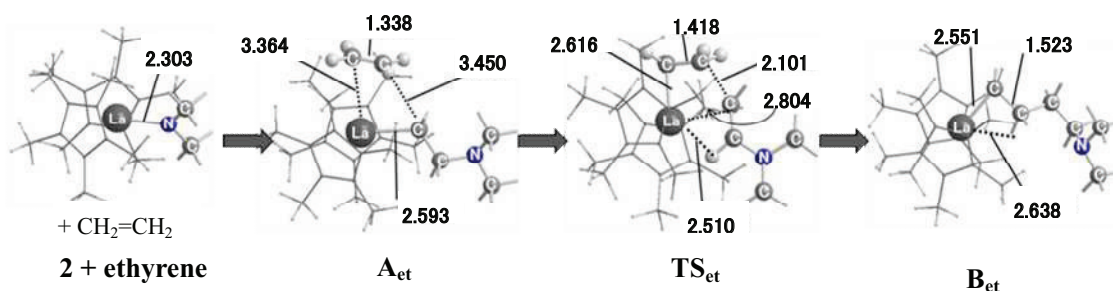


Figure 1.エチレン挿入反応 (step2) での構造変

連鎖移動反応においても、前駆錯体  $A_{am}$  が形成される。 $A_{am}$  では、アミンの置換基は二つの  $Cp^*$ 環と平行に位置している。遷移状態  $TS_{am}$  で、アミンは窒素に結合した H が La と結合した C の方向に向くように回転する。この構造ではアミンの置換基と  $Cp^*$ 環は込み合っており、また移動する水素の正電荷は減少していた。生成するアルキルアミンは金属中心と相互作用せず、遊離していくと考えられる。 $E_a$ 、 $\Delta E$  を比較するとアミン置換基により大きく異なり、 $R = CH_3 < SiH_3 < CF_3$  の順に反応が容易となる (Table 2)。このことから平均分子量の制御は step 3 で可能であることがわかる。

Table 2. アミンとのメタセシス反応でのエチレン配位の結合エネルギー (BE)、活性障壁 ( $E_a$ ) および反応熱 ( $\Delta E$ )

R	BE	$E_a$	$\Delta E$
CH <sub>3</sub>	-27.2	23.6	-25.2
SiH <sub>3</sub>	-22.7	15.1	-44.6
CF <sub>3</sub>	-23.3	2.9	-67.3

MP4(SDQ)/ kcal mol<sup>-1</sup>

Table 3. 結合解離エネルギー ( $BD_{x-y}$ )

R	$BD_{N-H}$	$BD_{La-C}$	$BD_{La-N}$	$BD_{C-H}$	$\Delta BD^a)$
CH <sub>3</sub>	137.4	60.1	118.6	100.1	-21.1
SiH <sub>3</sub>	116.9	62.1	121.3	100.7	-43.1
CF <sub>3</sub>	146.3	64.7	170.6	101.3	-61.0

$$^a) \Delta BD = (BD_{N-H} + BD_{La-C}) - (BD_{La-N} + BD_{C-H}),$$

MP4(SDQ)/ kcal mol<sup>-1</sup>

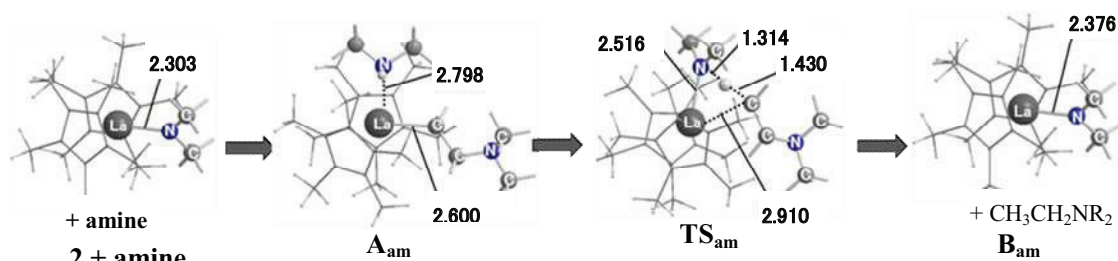


Figure 2. アミンとのメタセシス反応 (step 3) での構造変化

Step 2 では La-C 結合と C=C 二重結合が切断され、La-C 結合と二つの C-C 単結合が形成される。これらの結合はすべて末端のアミンから離れており、これらの結合の解離エネルギーはアミンの置換基による影響が小さい。一方、step 3 では N-H 結合が切断され、La-N 結合が新たに形成される。これらの結合解離エネルギーの大きさは、アミンの置換基に大きく依存する (Table 3)。生成物の結合解離エネルギーの和から反応物のそれを引いた値を  $\Delta BD$  と定義する。Table 2 と Table 3 に示すように、 $\Delta BD$  が減少すると、 $E_a$  の値も小さくなっている。置換基による  $\Delta BD$  の差は主として結合解離エネルギー  $BD_{La-N}$  と  $BD_{N-H}$  によって生じている。従って、これら二つの結合解離エネルギーの大きさが step 3 の活性障壁の決定因子であり、これらを調節することでメタセシス反応を制御できると考えられる。

中心金属を変更し、第 3 族と第 4 族の遷移金属錯体の反応性を比較したところ、エチレンの挿入反応では第 3 族遷移金属錯体の方が、アミンとのメタセシス反応では第 4 族遷移金属錯体の方が  $E_a$  の値が大きくなった。この結果も反応前後での結合解離エネルギーの差とよく一致していた。また同じ族の内では前周期ほどエチレン錯体での安定化が小さくなり、step 2 の  $E_a$  が小さくなった。これらのことから、第 3 族よりも第 4 族遷移金属錯体の方が、また前周期の遷移金属錯体の方が、メタセシス反応が起こりにくく、長鎖のポリマーが生成しやすいと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] Smruti B. Amin; Tobin J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10102.
- [2] R.B. Ross; J.M. Powers; T. Atashroo; W.C. Ermler; L.A. LaJohn; P.A. Christiansen *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 6654.
- [3] Marc Couty; Michael B. Hall *Journal of Computational Chemistry* **1996** 17 1359