

鎖往復重合の機構解明に向けた高分子鎖交換反応の理論的研究

(名大院・情報科学)

○松本 健太郎, K. S. Sandhya, 高柳 昌芳, 古賀 伸明, 長岡 正隆

Theoretical study of polymer chain exchange reaction toward understanding chain-shuttling polymerization

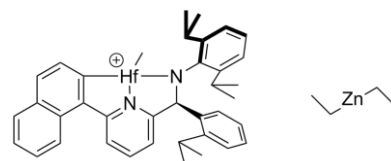
(Graduate School of Information Science, Nagoya University)

○K. Matsumoto, K. S. Sandhya, M. Takayanagi, N. Koga, M. Nagaoka

【序論】 エチレンと1-オクテンの共重合体は、用いる金属触媒によって共重合比を調整することができる。1-オクテンが比較的少ない場合には結晶性・高密度・高融点の硬質高分子が、比較的多い場合には非結晶性・低密度・低ガラス転移点の軟質高分子が得られる。硬質高分子と軟質高分子を交互に連結したオレフィンブロック共重合体 (olefin block copolymer、OBC) は、高融点・低密度・低ガラス転移点の実用上有用な高分子を与える可能性がある。

OBC の新たな合成法として報告された鎖往復重合 (chain shuttling polymerization, CSP) [1] は、それぞれ硬質、軟質高分子の重合反応を触媒する Zr 触媒、Hf 触媒に加え、 ZnEt_2 を含んだ反応系である。それぞれの触媒上で重合する高分子鎖が ZnEt_2 を介して交換されることにより、OBC が生成される。CSP が起こる反応系の報告は複数あるが[2]、どのような因子が CSP にとって重要であるかは不明であり、現時点で反応系の設計方針も提案されていない。

本研究の最終目標は、分子シミュレーションを用いて CSP の機構を分子レベルで解明し、反応に重要な因子及びより効率的な反応系の設計のための指針を提案することである。今回はそのための第一段階として、Hf 触媒及び ZnEt_2 (図 1) の分子力場の開発と、それらを用いた分子動力学 (MD) シミュレーションの結果について報告する。

図 1: Hf 触媒の活性種と ZnEt_2

【方法】 Hf 触媒と ZnEt_2 の分子力場は AMBER 12 の GAFF (general AMBER force field) を元に、密度汎関数法 (DFT) 計算の結果に基づいた GAFF 既存のパラメータの調整と、GAFF に含まれないパラメータの新規開発を行った。DFT 計算の汎関数には M06 を使い、基底関数は H、C、N、O には 6-31G(d, p)、Zn には有効内殻ポテンシャル基底関数 LanL2DZ、Hf には LanL2DZ に加えて f 軌道を用いた。原子電荷は Merz-Kollman 法により決定した。分子動力学 (MD) 計算には AMBER12 を用いた。その対象系は Hf 触媒 1 分子、 ZnEt_2 3 分子、エチレン 60 分子、及び溶媒ヘプタン 140 分子からなり、周期境界条件の下で任意に配置した。100 MPa、0.5 ns の MD 計算で圧縮した後、1 ns の MD 計算で実験条件である 400 K、1.4 MPa に緩和させた。その後 10 ns の平衡 MD 計算を実行して解析に用いた。

【結果と考察】

■分子力場の妥当性 開発力場の妥当性を確認するため、真空中における 400K での MD 計算で 1000 点の構造をサンプルし、Hf 触媒と ZnEt_2 に対して DFT 計算及び開発力場による全ポテンシャルエネルギーを計算し比較した (図 2)。相関係数は ZnEt_2 が 0.91、Hf 触媒が 0.74 であり、構造

と全ポテンシャルエネルギーの相関という意味において、開発力場はDFT計算の結果をよく再現していることが分かった。

■エチレンの Hf 触媒への接近 Hf 触媒の活性中心である Hf 原子は、その周辺の置換基によって作られたポケット状構造の内部に位置しているため、重合反応はこのポケット内部で進行すると考えられる。真空中での QM 計算により、図 3 に示すように、エチレンが Hf 触媒のポケット状構造に接近した安定複合体と、エチレンがポケット内で Hf-メチル基間に挿入して重合が進行する遷移状態^[3]が見つかった。非極性のヘプタン溶液中においても同様の安定複合体 (I) 及び遷移状態が存在すると予想され、反応はこれらの状態を経由して進行すると予測される。

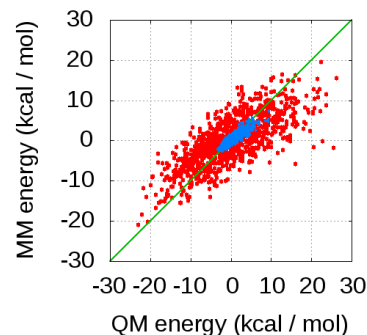


図 2: Hf 触媒 (赤) と ZnEt₂ (青) における QM および MM での全ポテンシャルエネルギーの相関関係

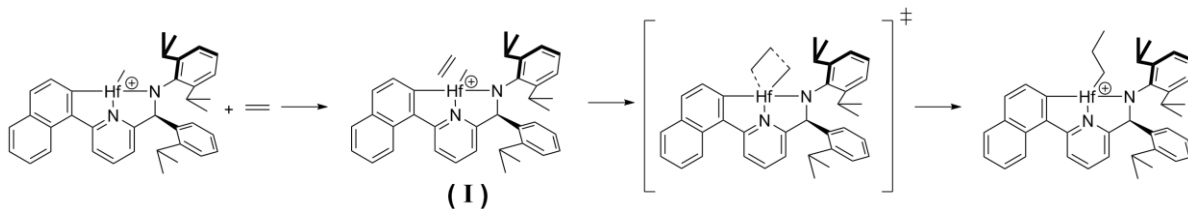


図 3: Hf 触媒上でのエチレンの重合反応

一方、開発した力場を用いた MD 計算の結果、エチレンがポケット状構造内部の Hf 原子に接近する様子が複数回確認できた。図 4 に Hf 原子に接近したエチレン分子の炭素原子の midpoint と Hf 原子の間の距離の時間変化の一例を示す。50 ps 付近でエチレンがポケット内の Hf 原子に接近し、10 ps 程度の間、5 Å 程度の近傍に留まって運動した。QM 計算によると、安定複合体における Hf 原子-エチレン炭素間の距離は約 3 Å であるが、ヘプタンによるエチレンの溶媒和によって安定複合体における Hf 原子-エチレン炭素間距離は伸びると予想される。よって、この結果は先の予測と整合しており、開発した力場の妥当性を示していると考えられる。当日は、MD 計算の結果のより詳細な解析と考察の結果について報告する予定である。

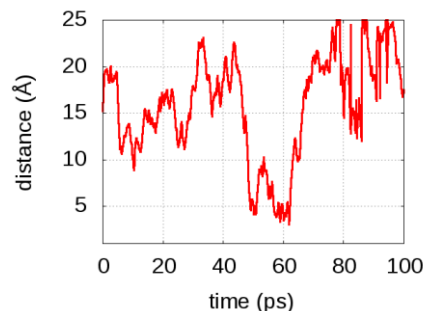


図 4: エチレン炭素原子の midpoint と Hf 原子間の距離の時間変化

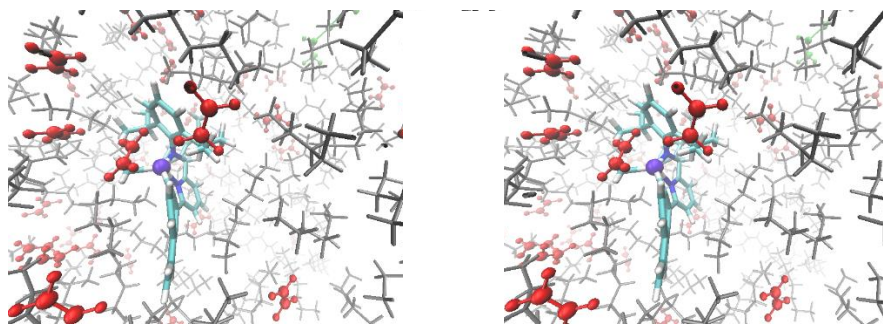


図 5: Hf 原子 (紫) にエチレンが最接近した様子のスナップショットのステレオビュー (図 4 の 60 ps 付近) 灰色はヘプタン、緑は ZnEt₂ を表す。

【参考文献】

- [1] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science*, **312**, 714 (2006)
- [2] A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, and P. Zinck, *Chem. Rev.*, **113**, 3836 (2013)
- [3] K. S. Sandhya, N. Koga, M. Nagaoka, 第 9 回分子科学討論会, 2015, 東京, **1P099**