

3F18

ピンサー型 Hf 錯体を用いたオレフィン重合反応における 対アニオンの活性点占有挙動

(名大院・情報科学¹, JST-CREST², 京大 ESICB³)

○松本 健太郎¹, K. S. Sandhya^{1,2}, 高柳 昌芳^{1,2},
古賀 伸明^{1,2}, 長岡 正隆^{1,2,3}

Active site occupation behavior by counter anion in olefin polymerization reaction catalyzed by pincer Hf complex

(Graduate School of Information Science, Nagoya University¹, JST-CREST²,
ESICB, Kyoto University³)

○K. Matsumoto¹, K. S. Sandhya^{1,2}, M. Takayanagi^{1,2},
N. Koga^{1,2}, M. Nagaoka^{1,2,3}

【序論】ピンサー型錯体的一种である (pyridylamide)Hf(IV) 錯体 **1** は近年、オレフィン重合反応の触媒として注目を集めており、触媒反応機構の実験的研究が行われている。^{1,2} これらの研究によれば、錯体 **1** は図 1 のような活性化を経て触媒活性を示す。錯体 **1** は助触媒 $B(C_6F_5)_3$ **2** によって Me 基を引き抜かれてカチオンとなる。カチオンは配位不飽和な Hf 原子を持っており、これが活性点となって反応が進行する。一方で、助触媒は Me 基を引き抜くことで対アニオン **4** となる。対アニオン **4** はカチオンの活性点との間に引力性相互作用を持つため、活性化で生じるイオン対 **3** では、対アニオン **4** が活性点を占有した構造が安定である^{2,3} (図 2)。従って、活性種であるカチオンの性質のみならず、アニオンの挙動も触媒活性に影響を及ぼすと考えられる。実際、用いる助触媒に依存して活性が変化することが実験的に報告されている^{4,5}。以上から、イオン対の構造と振舞いが触媒の活性を決める重要な因子であると考えられるが、その微視的な描像は明確ではない。そこで本研究では分子シミュレーションを用いて、溶液中でのイオン対の振る舞いを解析した。

【方法】まず、密度汎関数法 (DFT) を用いて活性種であるカチオンの構造と、カチオン-アニオン間、カチオン-モノマー間の引力性相互作用を調べた。汎関数には M06 を使い、基底関数は H、C、N、O 原子には 6-31G(d,p)、Hf 原子には有効内殻ポテンシャル基底関数 LANL2DZ と f 軌道を用い

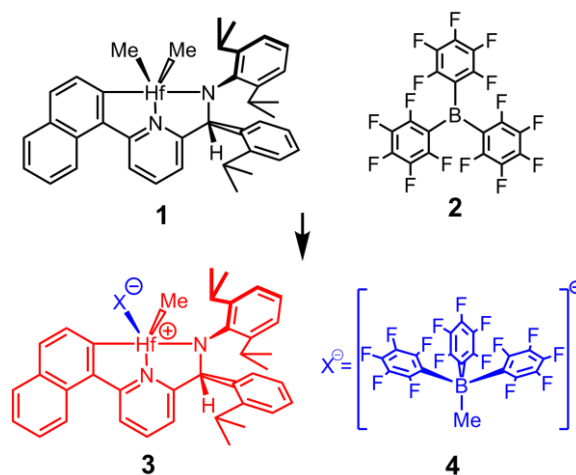


図 1 : (Pyridylamide)Hf(IV)錯体 **1** の助触媒 **2** による活性化機構

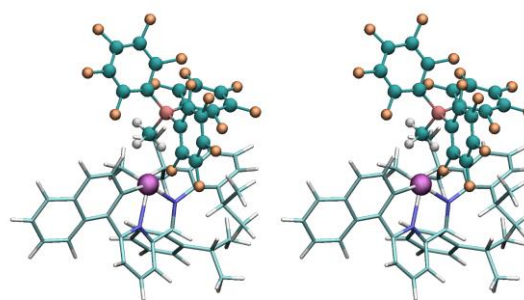


図 2 : 分子力場計算で得られたイオン対の安定構造のステレオビュー

た。DFT 計算の結果に基づいて、汎用力場 GAFF (general AMBER force field) をもとにパラメータを調製することで、カチオンの分子内力場と、カチオン-アニオン間、カチオン-モノマー間の分子間力場を開発した。そして、1 対のイオン対 **3**、モノマーとしてエチレン 60 分子、溶媒としてヘプタン 140 分子からなるモデル系を構築し、分子動力学 (MD) 計算とレプリカ交換 (REMD) 計算を行った。MD 計算では 400 K、1.4 MPa の NPT アンサンブルを用いて 1.2 マイクロ秒のトラジェクトリを計算し、解析した。また、REMD 計算では 392K から 800K までの 34 のレプリカを用意し、1 ピコ秒ごとのレプリカ交換を 50,000 回行った上で、400 K におけるトラジェクトリを解析した。

【結果と考察】 MD 計算で得られたトラジェクトリを解析した結果、図 3 に示す機構でカチオンの活性点から対アニオン **4** が解離することを見出した。まずメチル基と F 原子を介して対アニオン **4** が Hf 原子に配位した構造 (図 3 (a)) から、F 原子のみで配位した構造 (図 3 (b)) への変化が起こる。その後、エチレンが活性中心に配位しつつ、対アニオン **4** が Hf 原子から解離し (図 3 (c))、解離状態 (図 3 (d)) が生じる。この機構では、活性点から対アニオン **4** が解離することによる不安定化エネルギーが、モノマー配位による安定化エネルギーで補償され、解離が促進される。また、REMD 計算の結果から、図 3 に示す機構が対アニオン **4** の活性点からの解離の主要な機構であることが示された。さらに、Me を用いて対アニオン **4** が Hf 原子に配位した構造 (a) からは解離が生じないことから、Me 基を有さないアニオンを用いる場合には、解離がより容易に生じ、触媒活性が向上すると推定できる。この推定は、対アニオンとして Me 基を有さない $[B(C_6F_5)_4]^-$ を用いると、より低温・短時間で重合反応が進行するという実験結果と整合している^{4,5}。当日の発表では力場の開発を含め、図 3 の過程の詳細な解析結果を報告する。

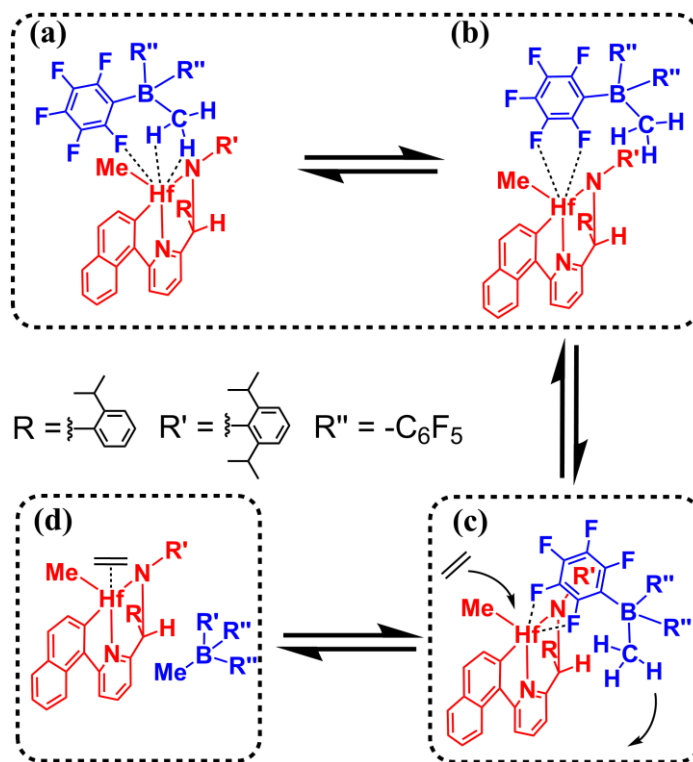


図 3 : モノマーの配位と協同的に、活性点から対アニオンが解離する様子の模式図

さらに、Me を用いて対アニオン **4** が Hf 原子に配位した構造 (a) からは解離が生じないことから、Me 基を有さないアニオンを用いる場合には、解離がより容易に生じ、触媒活性が向上すると推定できる。この推定は、対アニオンとして Me 基を有さない $[B(C_6F_5)_4]^-$ を用いると、より低温・短時間で重合反応が進行するという実験結果と整合している^{4,5}。当日の発表では力場の開発を含め、図 3 の過程の詳細な解析結果を報告する。

【参考文献】

- [1] Froese, R.D.J.; Hustad, P.D.J.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (25), 7831-7840.
- [2] Zuccaccia, C.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Froese, R.D.J.; Vosejпка, P.C.; Hustad, P.D.; Macchioni, A., *Organometallics* **2009**, *28* (18), 5445-5458.
- [3] Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H. W.; Frazier, K. A.; Hustad, P.D.; Stevens, J.C.; Vosejпка, P. C.; Abboud, K.A., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10354-10368.
- [4] Domski, G.J.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W., *Macromolecules*, **2007**, *40* (9), 3510-3513
- [5] Busico, V.; Cipullo, R.; Pellicchia, R.; Rongo, L.; Talarico, G.; Macchioni, A.; Zuccaccia, C.; Froese, R.D.J.; Hustad, P.D., *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4369-4373.