

Hf錯体のイオン対活性種による立体規則性重合機構の理論的研究

¹名大・院情報科学, ²名大・院情報学, ³CREST-JST, ⁴京大 ESICB

○松本 健太郎¹, 高柳 昌芳^{1,3}, Karakkadparambil Sankaran Sandhya^{1,3},
古賀 伸明^{2,3}, 長岡 正隆^{2,3,4}

Theoretical study on mechanism of stereoregular polymerization catalyzed by ion pair active species of Hf complex

○Kentaro Matsumoto¹, Masayoshi Takayanagi^{1,3}, Karakkadparambil Sankaran Sandhya^{1,3},
Nobuaki Koga^{2,3}, Masataka Nagaoka^{2,3,4}

¹ Graduate School of Information Science, Nagoya University, Japan

² Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

³ Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology (JST), Japan

⁴ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】 We theoretically investigated the stereoselective propylene polymerization catalyzed by the ion pair active species of (pyridylamide)Hf(IV) complex. In particular, we focused on the role of the counter anion in the reaction. By quantum chemical calculation of the naked cation and the ion pair, we showed that the anion has a large effect on the coordination structure of the Hf atom. As a result, the energetically favorable reaction paths in the naked cation and the ion pair active species are different. Therefore, it was concluded that the role of the counter anion is necessary to accurately describe the polymerization mechanism. In addition, we proposed such a new experiment that can not only validate our result, but also lead to higher stereoselectivity.

【序論】 オレフィン重合触媒として注目を集める(pyridylamide)Hf(IV)錯体 (**1**) (Fig. 1) は、助触媒 $B(C_6F_5)_3$ (**2**) と反応してイオン対となり、活性を示す[1]。この触媒の特に注目すべき点は高い立体選択性であり、ポリプロピレンの合成では、連続する不斉炭素が同じ絶対配置を持つアイソタクチックポリプロピレンが得られる (Fig. 1)。最近、この立体選択性の起源を量子化学計算によって調べる研究が、Rosa らによって行われた[2]。しかし、この研究は錯体由来のカチオンのみを取り扱っており、助触媒由来の対アニオンの影響を考慮していない。一方、我々はこれまでの研究により、活性化過程において対アニオンが単量体と入れ替わるようにカチオン上の活性点から脱離する「協同的活性点解放機構」の存在を示し、対アニオンが活性に影響を及ぼすことを明らかにした[3]。この事実を考慮すると、活性化過程と同様、プロピレン重合反応においても対アニオンが重要な役割を演じる可能性がある。そこで本研究では、分子動力学法と量子化学計算により、対アニオンをあらわに考慮したプロピレン重合反応機構の解析を行った。

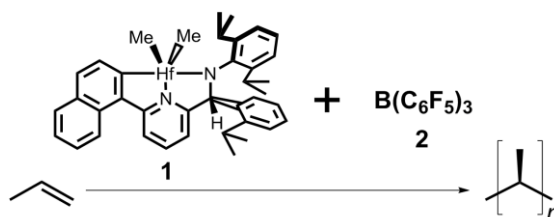


Fig. 1 Propylene polymerization reaction catalyzed by (pyridylamide)Hf(IV) complex

【方法】 Fig. 2 に示すカチオン **3** とアニオン **4** をイオン対活性種のモデル系とした。まず、General Amber Force Field (GAFF) をもとに力場パラメータを調製し、モデル系の分子力場を開発した。次に、分子動力学法を用いてイオン対構造のサンプリング

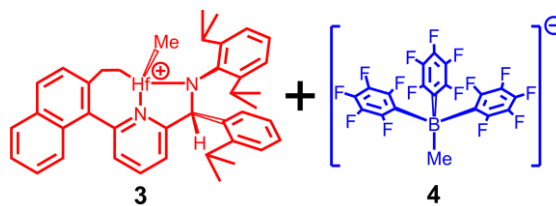


Fig. 2. Model system of the ion pair active species

を行い、得られた構造に基づき、密度汎関数法 (DFT) を用いてプロピレン重合反応の遷移状態を探索した。汎関数には M06 を使い、基底関数は H、C、N、O 原子に 6-31G(d,p) を、Hf 原子には有効内殻ポテンシャル基底関数 LANL2DZ に f 軌道を追加して用いた。以上の手続きによって合計 160 通りのイオン対構造での遷移状態を得て、プロピレン重合反応機構の解析に用いた[4]。

【結果と考察】 活性点である Hf 原子へとプロピレンが接近するためには、2 つの経路が考えられる。これらの経路をそれぞれ UP、SIDE と呼ぶことにする (Fig. 3)。カチオンのみを考慮した量子化学計算による先行研究[2]では、Fig. 4(a) のような SIDE の遷移状態が安定であり、そのポテンシャルエネルギーは UP に比べて 7.9 kcal/mol だけ低い。ところが対アニオンを考慮すると、Fig. 4(b) のような UP の遷移状態の方が SIDE より 3.9 kcal/mol だけ安定になることが明らかになった[4]。この原因を探るために UP の遷移状態を詳細に解析したところ、アニオンの配位によって Hf 原子が六配位構造に近づくほど、活性化エネルギーが減少することがわかった。従って、対アニオンは Hf の配位構造を変化させることで、カチオン単独では不利な反応経路を安定化する。

以上の結果から、重合反応機構を正しく捉えるためには対アニオンの果たす役割をあらわに考慮することが必須であると結論付けられる。加えて、これらの計算結果に基づき、新しい実験を提案する[4]。この実験は、UP の遷移状態 (Fig. 4(b)) の妥当性を実験的に検証するのみならず、立体選択性をさらに向上できる可能性がある。当日は、重合反応機構と我々が新たに提案する実験について、より詳細に議論する。

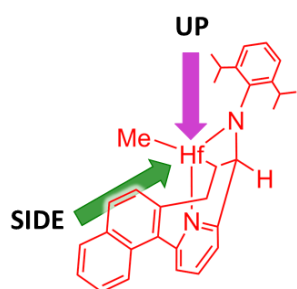


Fig. 3. The two pathways for the propylene to approach the active site

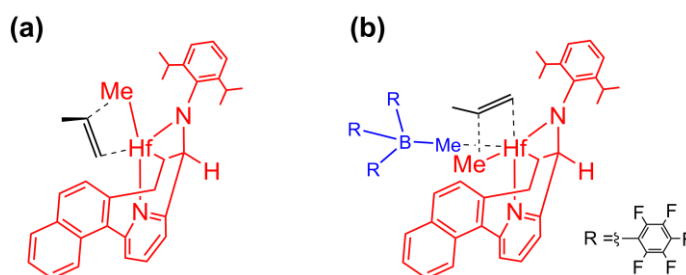


Fig. 4. The most stable transition state for propylene polymerization (a) in the naked cation and (b) in the ion pair

【参考文献】

- [1] Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H. W.; Frazier, K. A.; Hustad, P. D.; Stevens, J. C.; Vosejka, P. C.; Abboud, K. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10354–10368.
 [2] De Rosa, C.; Di Girolamo, R.; Talarico, G.; Chimiche, S.; Federico, N.; Cintia, V. *ACS Catal.* **2016**, *6* (6), 3767–3770. [3] Matsumoto, K.; Sandhya, K. S.; Takayanagi, M.; Koga, N.; Nagaoka, M. *Organometallics* **2016**, *35* (24), 4099–4105. [4] Matsumoto, K.; Takayanagi, M.; K. Sankaran, S.; Koga, N.; Nagaoka, M. *ACS Catal.* Submitted for publication.