

メタロセン触媒重合の構造制御機構の解明と 超効率的計算手法によるポリマー特性の解析

¹九大院・総理工学府, ²九大院・総理工学研究院, ³JST-CREST

○白根 聡¹, 折本 裕一², 青木 百合子^{2,3}

Elucidation of selective polymerization mechanism in metallocene catalyst and efficient calculations for analyzing the properties of produced polymers

○Satoru Shirane¹, Yuuichi Orimoto², Yuriko Aoki^{2,3}

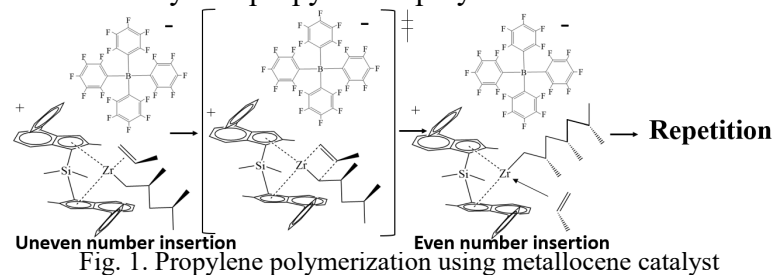
¹ Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

² Department of Material Sciences, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

³ Japan Science and Technology Agency, CREST, Japan

【Abstract】 Metallocene catalyst is promising as polymerization catalyst because of its high structural selectivity in polyolefin synthesis. However, details of the control mechanism have not yet been well understood. In this study, electronic structure calculations were applied to know the transition state and its reaction path of propylene polymerization by metallocene catalyst, and an isotactic and three possible atactic reaction routes were compared. The mechanism of the structural selectivity was analyzed from the viewpoint of steric repulsion in the transition state structures. The role of cocatalyst in metallocene catalyst polymerization has been another unclear point. To know its effect, the reactions with cocatalyst were compared with those without cocatalyst with respect to the activation energy and structural selectivity. The elongation method developed by us for calculating large systems will be applied to examine the properties of produced polymers, especially on the ratio and distribution pattern of ethylene monomer in ethylene-propylene copolymerization.

【序】 均一系メタロセン触媒はポリオレフィン合成における高い構造制御能を持つため重合触媒として注目されている。例えば、ポリプロピレンの場合、Fig. 1 の移動挿入反応（モノマー挿入サイトが奇数



挿入と偶数挿入で交互に入れ替わりポリマーが伸長)で重合が進み、C₂対称メタロセン触媒はアイソタクチックポリプロピレン (IPP) を与える。その要因はメタロセン触媒の配位子と、挿入されるプロピレンモノマーの立体障害によって複数ある反応ルートが1つに決まるからだと考えられている。しかし、それは推測の域を超えておらず、分子レベルでの構造制御能の説明は未だ不十分である。またメタロセン触媒を用いたポリマー合成では、助触媒[B(C₆F₅)₄]を用いるが、メタロセン触媒のメチル基引き抜きによるモノマー挿入サイトの発生および生成したカチオンを安定化させることによる触媒活性化効果が知られている。しかし、この助触媒が移動挿入反応の過程でどのような影響を与えるのかほとんど議論がなく不明である。また、通常メタロセンによるポリオレフィン合成は単独重合だけでなく、透明性・耐衝撃性を高めるためエチレンとの共重合 (エチレン-プロピレン共重合) を行うことが多い。その一方、共重合の際、分子量が上がりにくい、エチレンの取り込み効率が悪いなどの問題を抱

えている。本研究では構造選択性の機構解明、および、共重合生成ポリマーの特性解析を目的として、まず IPP 重合の構造制御メカニズムの解明に取り組んだ。

【方法】 C_2 対称メタロセン触媒の中で構造制御能が高い Fig. 1 の *rac*-SiMe₂-bis(1-(2-Me-(4-PhInd))ZrMe₂ をモデルとして選んだ[1]。助触媒[B(C₆F₅)₄]⁻の位置は過去の研究[2]を参考に決め、助触媒有りとし無しの条件下で、Fig. 2 に示す IPP になる反応ルート(1,2-propylene,*si* (1,2-*si*)) と、途中まで 1,2-*si* でポリマー鎖の末端のみに他の考えうる反応ルートでモノマーが挿入されたモデル (“1,2-propylene-*re* (1,2-*re*)”, “2,1propylen-*re* (2,1-*re*)”, “2,1-propylene-*si* (2,1-*si*)”) を加えたプロピレン挿入 1~7 回目までの活性化エネルギー (AE) を求めた (HF/6-31G** (Zr のみ LanL2DZ))。各反応ルートの違いは Fig. 2 赤枠で示すプロピレン配位の向きにより生じたものである。各反応ルートで AE に差が生じる理由を、解析の第一歩として全核間反発エネルギー AE_{N-N} (遷移状態-反応前) と全電子エネルギー AE_{Elec} (遷移状態-反応前) によって調べた。AE_{N-N} についてはメタロセン触媒各部位に分けて詳細を調べた。

【結果・考察】 Fig. 3 に 1,2-*si* での助触媒有無の AE の結果を示す。奇数挿入においてモノマーと助触媒の距離が近く、逆に偶数挿入では遠い。この奇数と偶数での環境の違い (C_2 対称性の崩れ) のため、助触媒有りの場合、AE に奇偶性が見られる。また Fig. 2 より挿入 1 を除くと 1,2-*si* が他のルートより AE が低く、IPP への反応経路が優位になると考えられる。なお、挿入 1 では 1,2-*si* と 1,2-*re* の AE に差がないが生成物は配座異性体の関係にある同じイソブタンであり、IPP 生成に影響を与えない。さらに挿入 3 以上では奇偶性をもちながら AE の値が収束していることから、本モデルでは移動挿入反応の AE へのポリマー鎖長への影響は見られなかった。

各反応ルートに対する AE_{N-N} を各部位ごとに分けて Fig. 4 に示すが、支配的な因子は予想される配位子とモノマー間ではなく、配位子とポリマー間であることが分かる。核間反発は立体障害の 1 因子に過ぎないが、配位子とモノマーによる立体障害のみで反応が制御されているわけではないということを示している。言い換えれば、モノマーの配位の仕方が変わることによってメタロセン触媒及びポリマーの構造が変化し、結果的に配位子とポリマーの核間反発によって系全体の AE_{N-N} の傾向が決定される可能性を示唆している。実際に 1,2-*si* と 1,2-*re* の比較では、1,2-*re* が遷移状態時にポリマー鎖が配位子からより遠ざかっていることが確認できた。1,2-*si* の優位性の明確な理由は現時点では不明だが、系全体の AE_{N-N} と AE_{Elec} 共に 1,2-*si* が最も小さく、メタロセン触媒とポリマー構造の点においても 1,2-*re* と比べ 1,2-*si* では反応前から遷移状態に移行した際の変化は小さかった。この変化量と AE の関係性は現在検討中である。今後は詳細な 1,2-*si* 優位性の解明と当グループで開発してきた Elongation 法[3]を用いた共重合生成ポリマーにおけるコモノマー取り込み位置と特性の関係解明や、生成ポリマーの触媒活性部に与える影響の解析を行う予定である。

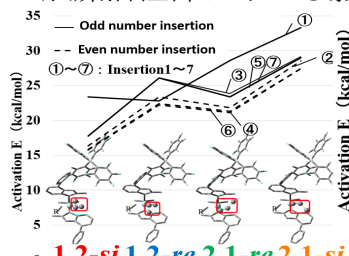


Fig. 2. Activation energy(AE) for isotactic (1,2-*si*) and atactic (1,2-*re*, 2,1-*re*, and 2,1-*si*) reaction paths and those polymer size

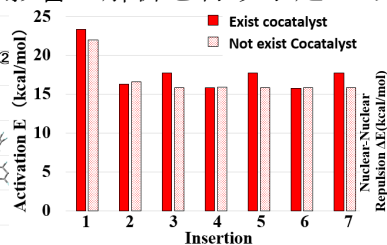


Fig. 3. Comparison of activation energy with and without cocatalyst [B(C₆F₅)₄]⁻ in isotactic reaction path.

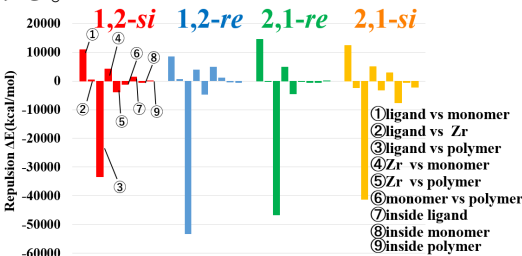


Fig. 4. AE_{N-N} divided into individual parts of Zr, ligand, monomer, and polymer.

【参考文献】

- [1] M. Kuklin, V. Virkkunen, P. Castroetal, L. Resconi, M. Linnolahti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4420 (2015).
- [2] A. Laine, B. Coussens, J. Hirvi, M.Bochmann, M. Linnolahti, *Organometallics.* **34**, 2415 (2015).
- [3] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.* **95**, 5419 (1991).