

4P091

第一原理計算を用いた不均一Ziegler–Natta触媒の アルキル化過程の解析

九大院・総理工

坂上弘樹, ○顔忍, 水上渉, 青木百合子

First principle study on alkylation process of Ziegler–Natta catalysis

Hiroki Sakaue, ○Shinobu Gan, Wataru Mizukami, Yuriko Aoki

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 The heterogeneous Ziegler–Natta (ZN) catalyst, where catalytically active species TiCl_4 are supported on the surface of MgCl_2 , is a well-known and massively-used catalyst for olefin polymerization. Despite its long history, the reaction mechanisms of ZN have not understood well at atomistic scale compared with other olefin synthesis catalyst, such as metallocene. Especially, it is not clear how the titanium atom is alkylated by organoaluminum compounds (e.g., AlEt_3) prior to polymerization steps. Stukalov and Zakharov proposed that the alkylation process consists of the formation of a complex between TiCl_n and two organoaluminum molecules, and its dissociation. Their model, however, has not been verified by electronic structure calculations so far. In this research, we have performed first principle calculations with considering the effects of a MgCl_2 surface explicitly to investigate the Stukalov–Zakharov model. Our results show that not one but two organoaluminum molecules are indeed the key to making the alkylation step possible.

【序】

ポリプロピレン(PP)は低比重、耐熱性、加工性に優れるという特徴があり、フィルム・自動車の工業部品など幅広い使用用途を持つ。現在 PP の製造用触媒としては、 MgCl_2 表面に触媒活性種 TiCl_4 を担持された Ziegler–Natta(ZN)不均一触媒が独占的地位を占めている。そのシェアの大きさと裏腹に、不均一系である ZN 触媒は構造が明確な錯体を用いる均一系メタロセン触媒などと比べ、その反応機構は分子論的理解が進んでいるとは言い難い。例えば、オレフィン重合自体は Cossee–Arlman 機構によって進むことが明らかとなっているが、その前段階である Ti へのエチルなどのアルキル基導入過程がどのようになっているかはよくわかっていない。アルキル化反応が AlEt_3 などの有機アルミニウムによって進むことは間違いない。しかし、有機アルミニウムと Ti が MgCl_2 表面上で具体的にどのような反応をおこしているかは未解明のままとなっている。このアルキル化に関して Stukalov らは Ti が二つの有機アルミニウム分子と錯形成することで反応が進むとするモデルを提唱している[1]。ただし、彼らは TiCl_4 分子と有機アルミニウムとの気相素反応に対する単純な量子化学計算から反応機構を提唱しており、 MgCl_2 表面の効果は一切考慮しておらず、遷移状態なども求めていない。そこで本研究では ZN 触媒におけるアルキル化反応機構の解明を目指して、表面層を露わに考慮したスラブモデルを使用して第一原理計算による Stukalov

らによる仮説の検証をおこなった。

【計算方法】

本研究では、第一原理計算電子状態計算に VASP を、遷移状態探索には Henkelman らの VTST コードを用いた。交換相関汎関数には PBE を用いた。内殻の記述には PAW を使い、Cutoff energy は 400eV とした。ZN 触媒の計算モデルとしては、 2×4 の $\text{MgCl}_2(110)$ 表面に触媒活性種 TiCl_4 を担持させたスラブモデルを用いた。表面層は 3 層まで考慮し、最終層の構造は常に固定したままとした。遷移状態探索は NEB、CI-NEB、Dimer method の 3 手法を段階的に引き継ぎおこなった。また、Gaussian09 を使用し、気相モデルやクラスターモデルでの計算もおこなった。

【結果・考察】

Fig.1. に示すように二つの AlEt_3 分子と錯体を形成することで ZN 触媒におけるアルキル化が進行することが確認された。二つ目の AlEt_3 が存在することにより、有機アルミニウムの脱離に必要な反応エネルギーは AlEt_3 が 1 分子のみの場合の 19.6kcal/mol から 1.1kcal/mol へと 18.5kcal/mol も低下することがわかった。気相モデルやクラスターモデルの二つの計算モデルでも、それぞれ 10.4kcal/mol と 10.0kcal/mol と同様の傾向が見られた。二つ目の AlEt_3 分子が AlEt_2Cl を引き抜くための補助となっていることがわかる。 AlEt_3 は単量体よりも二量体のほうが 4.6kcal/mol ほど安定であり(B3LYP/def2-TZVPP レベル)、その性質を活かしたメカニズムとなっている。脱離反応の反応障壁はスラブモデルの場合で 20.6 kcal/mol となっており、この反応が進みうることを示された。

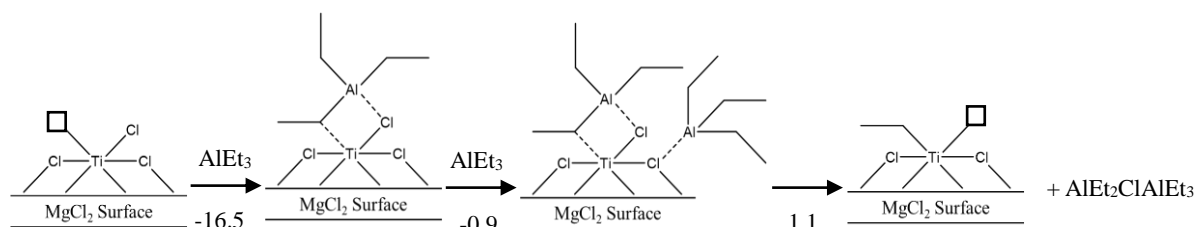


Fig.1 Alkylation reaction mechanism of ZN including complex formation and heat of reaction using the slab model. The values are reaction energies in kcal/mol. Open square indicates a vacancy site at the titanium atom.

当日は上述の TiCl_4 と AlEt_3 が 4 員環を形成する TS だけでなく、Trischler らが唱えている 6 員環状を経由するモデル[2]についての計算結果も合わせて報告する予定である。

【参考文献】

- [1] D. V. Stukalov and V. A. Zakharov, J. Phys. Chem. C **113**, 21376 (2009)
- [2] H. Trischler, W. Schöfberger, C. Paulik, Macromol. React. Eng. **7**, 146 (2013)