

ansa-zirconocene触媒によるオレフィン重合反応における 活性点解放機構の理論的解析

¹名大院情報, ²CREST-JST, ³名大院情報科学,
⁴滋賀大データサイエンス情報研究センター, ⁵名大価値創造研究センター, ⁶京大ESICB
○田中佑一^{1,2}, 守屋宏一¹, 松本健太郎³,
Karakkadparambil Sankaran Sandhya^{2,3}, 高柳昌芳⁴,
古賀伸明^{1,2,5}, 長岡正隆^{1,2,5,6}

Theoretical analysis of the active site opening mechanism in olefin polymerization reaction by *ansa*-zirconocene catalyst

○Yuichi Tanaka^{1,2}, Hirokazu Moriya¹, Kentaro Matsumoto³,
Sandhya Karakkadparambil Sankaran^{2,3}, Masayoshi Takayanagi⁴,
Nobuaki Koga^{1,2,5}, Masataka Nagaoka^{1,2,5,6}

¹ Graduate School of Informatics, Nagoya University

² Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan Science and Technology Agency

³ Graduate School of Information Science, Nagoya University

⁴ The Center for Data Science Education and Research, Shiga University

⁵ Future Value Creation Research Center, Nagoya University

⁶ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University

【Abstract】 We investigated the active site opening (ASO) mechanism in propylene polymerization reaction by C_2 symmetric *ansa*-zirconocene catalyst, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{indenyl})_2\text{ZrCH}_3]^+[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**1**). The replica-exchange molecular dynamics (REMD) simulations showed that there are two characteristic structures of the catalytic ionpair system **1**. In one structure, the CH_3 group of the counter-anion coordinates to the Zr atom of the cation, while, in the other structure, the propylene monomer coordinates to the Zr atom of the cation. These structures resemble the structures emerging in (pyridylamide)Hf(IV) catalytic system that shows the associative ASO (AASO) mechanism. In conclusion, it is indicated that the catalytic system **1** should also show AASO.

【序論】 *ansa*-zirconocene 触媒は立体規則性を持つポリオレフィンを生成する重合触媒であり、例えば C_2 対称性をもつ $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{indenyl})_2\text{ZrCH}_3]^+[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 触媒系(**1**) (Fig. 1)はイソタクチックなポリオレフィンを生成することが知られている[1,2]。1が活性化する際に対アニオンによって塞がれているカチオンの活性点が解放される(活性点解放(Active Site Opening; ASO))必要があるが、その微視的描像は不明である。そこで本研究では、分子動力学(MD)法とレプリカ交換分子動力学(REMD)法を用いた理論的解析を通して、**1**の微視的 ASO 機構を調査した。

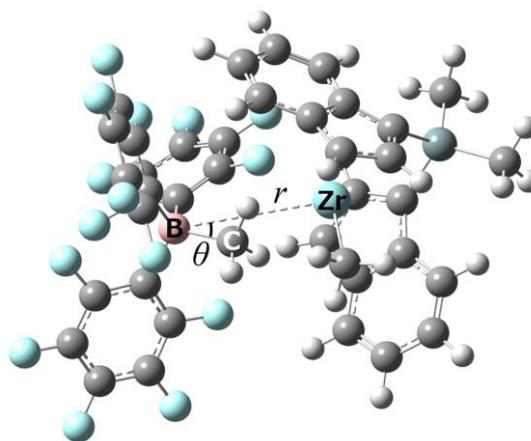


Figure 1. *ansa*-zirconocene catalytic system **1**

【計算方法】 まず、密度汎関数理論(DFT)計算に基づいて力場開発を行った。GAFF (General AMBER Force Field)のうち、① **1** のカチオンの分子内力場、②カチオン-対アニオン間、および③カチオン-プロピレン(オレフィン単量体)間の分子間力場の調製を行い、さらに④GAFFに存在しない力場を新規に開発した。DFT 計算には Gaussian 09 を用い、汎関数として M06 を、基底関数として Zr 原子には LANL2DZ と f 軌道を、それ以外の原子には 6-31G(d,p)を使用した。次に、MD 計算では、触媒系 **1** 1 分子(イオン対)、プロピレン 63 分子、および有機溶媒ペンタン 135 分子からなる系を、NPT アンサンブルとして、300 K、1 bar で 1 ns 平衡化させた後、1.2 μ s のトラジェクトリー計算を行った。また REMD 計算では、300 K から 800 K までの 36 個のレプリカを用意し、1 ps ごとのレプリカ交換を 30,000 回を行い、300 K におけるトラジェクトリーを解析した。MD 計算および REMD 計算には AMBER 14 を用いた。

【結果と考察】 Fig. 2 に REMD 計算によって得られた分子構造分布を示した。ここで $r(\text{Zr-B})$ はカチオンの Zr 原子-対アニオンの B 原子間の距離、 $\theta(\text{Zr-B-C})$ は Zr 原子-B 原子-CH₃ 基(対アニオン)の C 原子がなす角度を表す(Fig. 1 参照)。Fig. 2 より、領域 A($4.0 < r < 5.0$ Å, $0 < \theta < 60$ deg.)、領域 B($5.3 < r < 9.0$ Å, $0 < \theta < 100$ deg.)、領域 C($5.3 < r < 9.0$ Å, $100 < \theta < 180$ deg.) が存在することがわかる。領域 A は対アニオンが配位した構造、領域 B と C はプロピレンが配位した構造に対応している。領域 A では、対アニオンの CH₃ 基がカチオンの Zr 原子に対して配位している。領域 B では、この配位が解放されプロピレンが活性点に配位している。すなわち、領域 A から B への遷移は ASO が起こることを意味している。また領域 C では、対アニオンがカチオンに対してさまざまな配向を取れるようになっている。我々の先行研究[3-5]において、(pyridylamide)Hf(IV)触媒系では、協同的 ASO(AASO)機構が見つかっており、分子構造が対アニオンの CH₃ 基と F 原子による配位から対アニオンの F 原子のみによる配位へ、さらに対アニオンの解離とオレフィン単量体(エチレン)の配位へと遷移していくことが明らかになっているが、今回の結果は **1** でも同様の分子構造の変化(触媒イオン対の AASO 機構)が発現している可能性を示唆している。当日は MD 計算の結果についても報告する予定である。

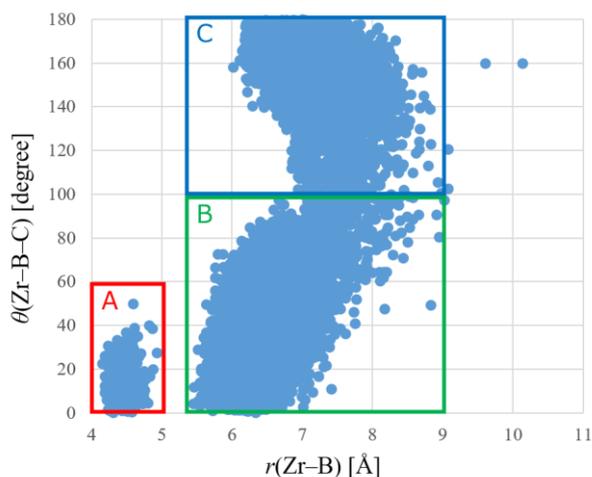


Figure 2. Distributions of r and θ

【参考文献】

- [1] Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1345.
- [2] Sandhya, K. S.; Koga, N.; Nagaoka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1093.
- [3] Matsumoto, K.; Sandhya, K. S.; Takayanagi, M.; Koga, N.; Nagaoka, M. *Organometallics* **2016**, *35*, 4099.
- [4] Matsumoto, K.; Takayanagi, M.; Sankaran, S. K.; Koga, N.; Nagaoka, M. *Organometallics* **2018**, *37*, 343.
- [5] Matsumoto, K.; Takayanagi, M.; Suzuki, Y.; Koga, N.; Nagaoka, M. *J. Comput. Chem.* **2018**, in revision.