

## FI 触媒: エチレン重合の停止過程に関する理論的研究

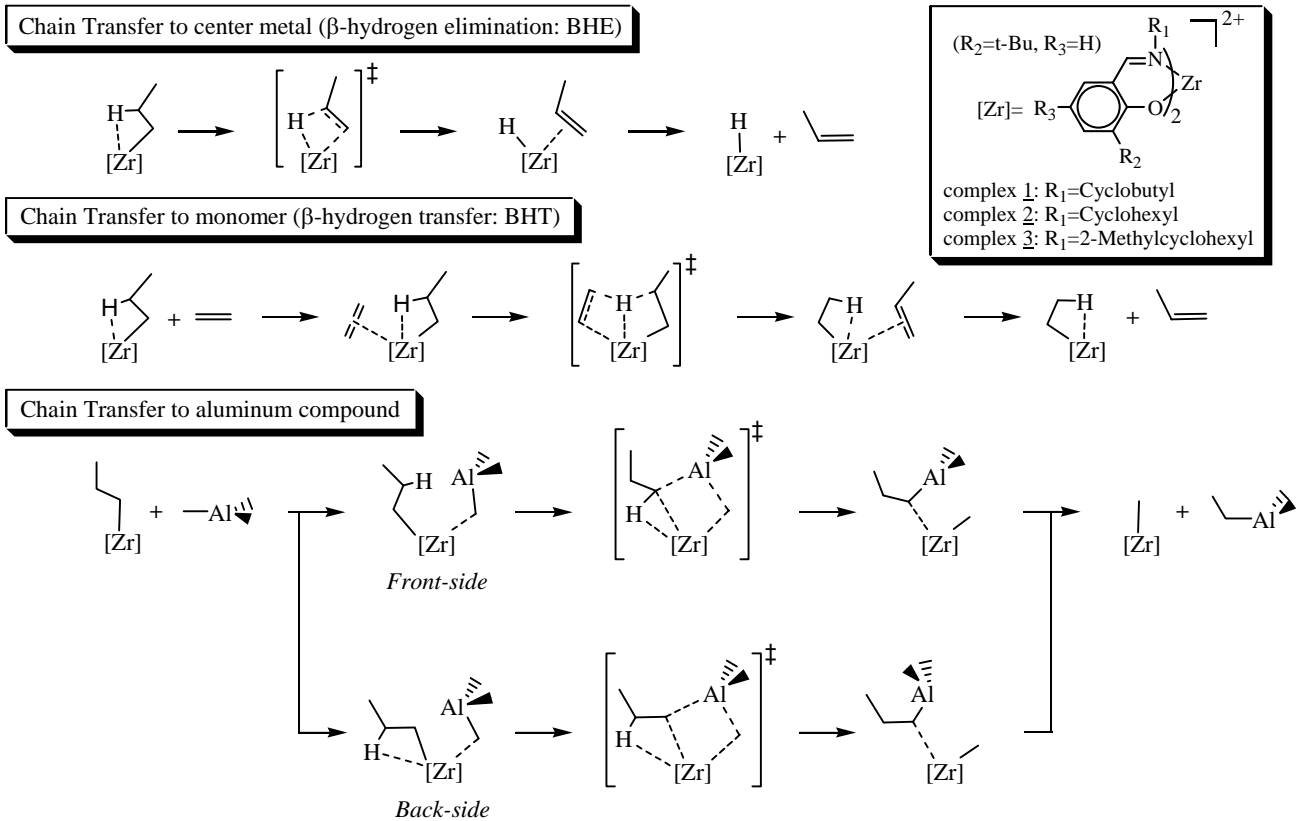
田中英次, 寺尾浩志, 三谷誠, 斉藤純治, 藤田照典(三井化学株)

## 【はじめに】

我々は「配位子を主役とする触媒設計」を行うことによって、フェノキシイミンを配位子とする4族錯体触媒(FI 触媒)をはじめ、多くの高活性なポリオレフィン用触媒を報告してきた[1]。最近、フェノキシイミンのイミン窒素上に様々な大きさのシクロアルキル基を導入することによって、分子量を精密に制御できることを見出した。すなわち、得られたポリエチレンの分子量は、シクロアルキル基の大きさに比例して、最小のもので  $M_w=1,900$ 、最大で  $M_w=471,000$  という結果を得た[2]。本研究では、エチレン重合における停止過程の反応機構について DFT 計算を行い、この分子量制御の要因を理論的に考察した。

## 【計算方法】

DFT 計算は、汎関数に B3LYP、基底関数に LANL2DZ を用いて行った (Gaussian 03 Rev. C02)[3]。エチレン重合の停止過程は、scheme 1 に示した3つのスキーム(中心金属への連鎖移動、モノマーへの連鎖移動、アルミ化合物への連鎖移動)にしたがい、イミン窒素上の置換基 ( $R_1$ ) がシクロブチル (complex 1)、シクロヘキシル (complex 2)、2-メチルシクロヘキシル (complex 3) について計算を行った。



scheme 1 エチレン重合の停止過程

## 【結果および考察】

中心金属への連鎖移動とモノマーへの連鎖移動を比較すると、その遷移状態は、前者が4員環、後者が6員環構造をとるため、前者の方が  $R_1$  置換基の立体効果を受けやすいことが予想される。図1に complex 1~3のモノマーへの連鎖移動過程のエネルギープロフィールを示す。ここで、図中の数値は、「 $\beta$ -agostic n-Prカチオン錯体 + エチレン」を基準とした相対エネルギーである (単位は  $\text{kJ mol}^{-1}$ )。  $\beta$ -

agostic n-Prカチオンにエチレンが配位した構造は、 $R_1$ が小さい**1**では約  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 安定化するが、より大きな**2**や**3**では不安定化する。モノマーへの連鎖移動の活性化エネルギーは、 $57.8(\mathbf{1}) < 62.4(\mathbf{2}) < 84.1(\mathbf{3}) \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、 $R_1$ 置換基の立体効果が停止過程の起こりやすさと関係しているがわかる。<sup>1</sup>

次に、Alへの連鎖移動について考察した。Al化合物 (trimethylaluminium でモデル化) がポリマー鎖 (n-Pr基

でモデル化) の $\beta$ -水素に対して、前面から近づく場合 (“front-side”: FS) と後方から近づく場合 (“back-side”: BS) の2通りの反応機構が考えられる。図2に、Alへの連鎖移動過程 (BS) のエネルギープロフィールを示す (ここでは、置換基サイズの最も小さい**1**と大きい**3**についてのみ検討した)。Alへの連鎖移動では中間体 ( $Int_{BS}$ ) が存在し、その前後にそれぞれ、遷移状態が存在する (FSの場合も同様のプロフィールを示した)。BSの場合、Alへの連鎖移動の活性化エネルギーは、**1**では  $24.8(TS\#2)$ 、**2**では  $34.6(TS_{BS}\#1)$   $\text{kJ mol}^{-1}$ となり、ここでも連鎖移動の起こりやすさの要因は主として、立体効果であった。

モノマーへの連鎖移動と Al への連鎖移動を比較すると、後者の方が活性化エネルギーが低いため、重合系中の[Al]濃度が高くなると、その影響を受けやすいことが予想される。

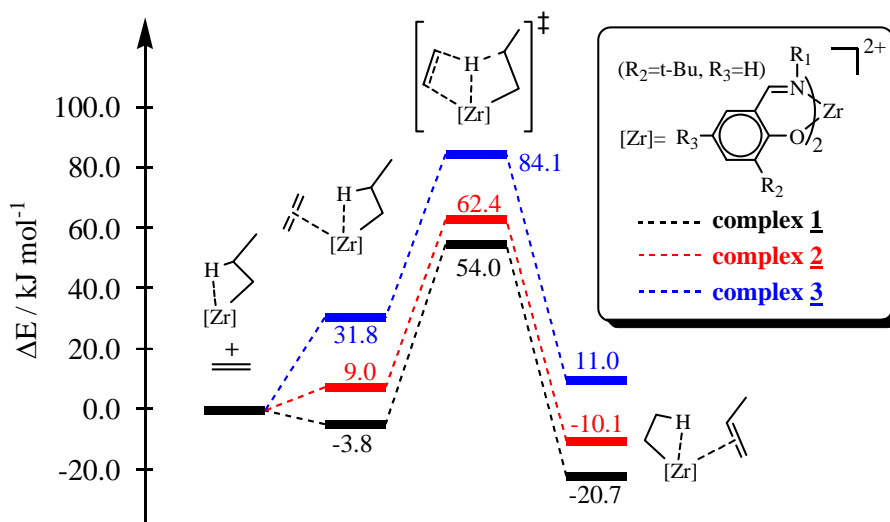


図1. **1**~**3**のモノマーへの連鎖移動過程のエネルギープロフィール

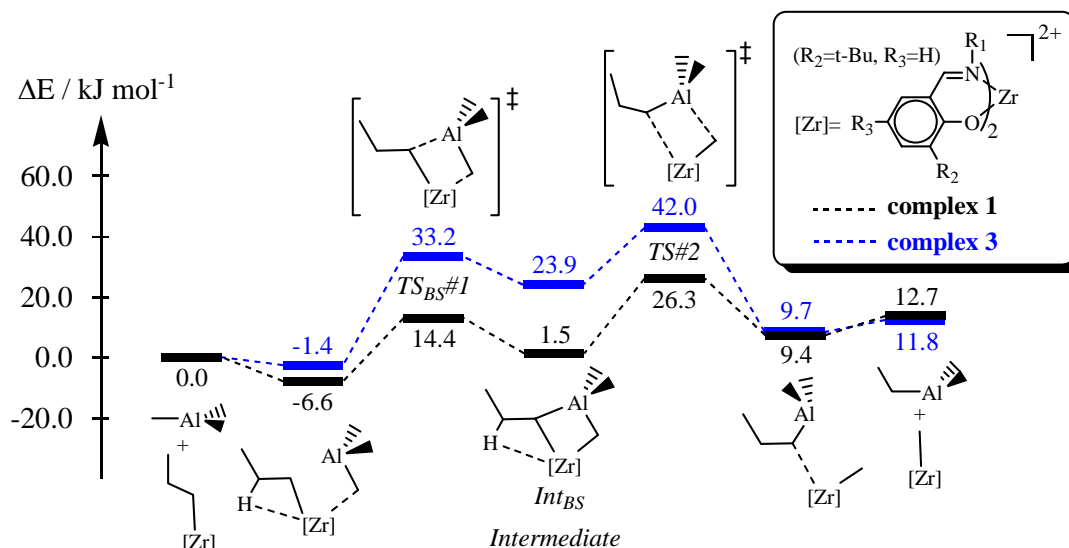


図2. **1**, **2**のAlへの連鎖移動 (“back-side”) 過程のエネルギープロフィール

#### 【参考文献】

- [1] Mitani, M.; Saito, J.; Ishii, S.; Nakayama, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Matsui, S.; Mohri, J.; Furuyama, R.; Terao, H.; Bando, H.; Tanaka, H.; Fujita, T. *The Chemical Record* **2004**, *4*, 137.
- [2] 寺尾, 石井, 三谷, 松浦, 斉藤, 田中, 藤田, 有機金属化学討論会, PA230(p.102) 2004.
- [3] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, *et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

<sup>1</sup> 中心金属への連鎖移動は、**1**~**3**のいずれの場合も  $> 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ と高く、起こりにくいと考えられる。