

報告番号	※甲	第	号
------	----	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Theoretical Study of the Effect of Counteranions on Olefin
Polymerization Reaction by (Pyridylamido)Hf Catalyst
((Pyridylamido)Hf 触媒によるオレフィン重合反応における
対アニオンの影響に関する理論的研究)

氏 名 三澤 奈々

論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文において申請者は、工業的に利用されている(pyridylamido)Hf 触媒によるオレフィン重合反応における助触媒由来の対アニオン (Counter Anion, CA)の影響に着目し、その重合過程の微視的機構を理論的に解明することに主眼をおいて議論を展開している。具体的には分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法及び量子力学 (Quantum Mechanics, QM) 法を用いて、CA 存在下でのオレフィン挿入反応機構の解析を行った。さらに、Red Moon (RM) 法を用いて、複数の挿入反応で構成される重合反応の全原子シミュレーションを実施した。本論文は、序論 (第一章)、本論 (第二章、第三章) 及び結論 (第四章) で構成されている。

序論 (第一章) では、まず材料としてのポリオレフィンの利点とその広範な応用例を挙げ、その生産効率や特性の改良が不可欠であることを述べている。続いて、高分子合成における触媒の重要性と、Ziegler-Natta 触媒からメタロセン及びポストメタロセン触媒への発展に至る歴史を概観した後、ポストメタロセン触媒の中でも α -オレフィン類の取り込み能の高さから近年注目を浴びている(pyridylamido)Hf 触媒について説明した。次に、こうした重合触媒系において、カチオン性の触媒活性種と共に働く CA が反応活性や高分子の物性に対して影響を与えるという実験的事実から、重合反応における CA の影響に関する解析の必要性を示した。本論文では、CA の影響に対する体系的理解のため、触媒とモノマーが溶液内を拡散し出会うまでの拡散過程、および遷移状態を経て挿入反応が起こり生成物となる活性化過程の二つの過程それぞれにおける CA の影響を“動的”および“電子的”影響と定義した。そして、これまで一般的に“動的”および“電子的”な CA の影響を解析する計算化学的手法としてそれぞれ MD 法と QM 法が用いられてきた背景を踏まえ、拡散過程と活性化過程を包括的に取り扱う解析手法の必要性を示し、MD 法及びモンテカルロ (Monte Carlo, MC) 法を用いて拡散過程と活性化過程をそれぞれ取り扱う RM 法の有用性を主張した。以上より、これらの計算化学的手法を用いて (pyridylamido)Hf 触媒によるオレフィン挿入過程、およびその連続で構成される重合

反応における CA の“動的”および“電子的”な影響を明らかにし、その役割について新たな知見を得ることを本論文の主題とした。

第二章では、(pyridylamido)Hf 錯体の初期構造における 1-オクテン挿入反応を対象とし、汎用的に用いられている 2 種類のホウ素系助触媒由来の CA、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ 及び $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ のうち、後者を用いた場合には、前者を用いた場合よりも触媒活性が高いという実験的事実に着目し、QM 法および MD 法を用いてそれぞれ拡散過程および活性化過程における各 CA の影響に関する解析を行った。まず、QM 法を用いた解析により、1-オクテン挿入反応の遷移状態構造において、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ は触媒の金属中心に配位した状態 (Inner-Sphere Ion Pair, ISIP) を取るのに対し、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ は金属中心から脱離した状態 (Outer-Sphere Ion Pair, OSIP) を取ることを明らかにした。しかし、こうしたイオン対状態の違いにも関わらず、(pyridylamido) Hf 錯体の構造安定性とカチオン-アニオン相互作用、つまり CA の電子的影響とのトレードオフ関係により、反応速度に寄与する活性化エネルギーの値はいずれの CA においても同程度であることが分かった。また、MD 法を用いた解析により、拡散過程において $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ の系では ISIP が主として観測され、OSIP への変化が起きにくい一方で、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ の系では OSIP へと容易にイオンペアが解離することが分かった。こうした CA の動的影響による触媒の活性点の開放頻度の違いに伴い、モノマーの金属中心への配位頻度は後者において前者より 2.5 倍程度高いことが明らかになった。そこでさらに、QM 法及び MD 法による解析結果を統合し、反応速度論に基づいた重合反応の速度定数を算出した結果、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を用いた場合のほうが $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ の場合よりも約 1.6 倍程度大きいという実験の傾向を再現することに成功した。特に、この大小関係を決定している要因が拡散過程におけるモノマーの触媒への配位頻度であることが判明し、CA の動的影響が反応速度に大きく寄与していることが示された。

第三章では、第二章の結果に基づき、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ 及び $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を CA として (pyridylamido)Hf 錯体による 1-オクテン重合反応について RM 法を用いた全原子シミュレーションを行った。その結果、CA が $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ の場合の方が $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ の場合に比べて重合反応が本シミュレーションにおいても早く進行することが再現された。特に、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ の系においては重合反応の開始が非常に遅くなっており、この傾向も実験の傾向と一致した。解析の結果、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ の系ではイオン対の解離が困難であるため最初の挿入反応が非常に起きにくいものの、一回モノマーが挿入するとその後のモノマー配位が比較的容易になることから、成長アルキル鎖がイオン対の解離を促進することが明らかになった。また、実際に重合反応中のイオン対構造を解析すると、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ の系では反応初期からほとんど OSIP 状態しか観測されなかった一方、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ の系では反応の進行と共に OSIP 状態が徐々に安定化したものの、重合反応が十分に進行した後も ISIP 状態が主として存在することが分かった。そこで、こうした重合反応中のイオン対構造の違いが高分子の成長反応のみならず停止反応に対しても影響を与えている可能性について検証した。具体的には、まず QM 計算を用いて、主な反応停止反応候補として考えられる β -水素脱離および β -水素転移の二種類の反応の遷移状態探索を行い、その結果から停止反応として後者が妥当であることを示した。そして RM シミュレーションの結果と QM 計算結果を合わせて β -水素転移反応の速度定数を算出した結果、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ の系では $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ の系に比べて成長反応に対する停止反応速度の比がやや高いことがわ

かった。これは、停止反応のほうが挿入反応に比べて活性点周りに広い空間を要することにより、より CA の動的影響を受けやすいためであると推測される。よってこの結果から、 $B(C_6F_5)_4^-$ の系で $B(C_6F_5)_3^-$ の系よりも生成する高分子の分子量分布が大きいという実験の傾向に関して、停止反応が CA の動的に影響を受けていることに起因している可能性が示唆された。

このように、本論文での一連の研究を通じて申請者は、近年注目を浴びている (pyridylamido)Hf 触媒によるオレフィン重合における CA の影響に関して、電子的及び動的な側面から計算化学的に明らかにした。特に、二章では拡散過程における触媒によるモノマー捕捉段階が CA の動的な影響を大きく受けることを示し、それが今回検討した二種類のアニオン間での触媒活性の違いの原因であることを明らかにした。また三章では二章の結果に基づき、RM 法による重合反応シミュレーションにおいて、二種類の対 CA、 $MeB(C_6F_5)_3^-$ 及び $B(C_6F_5)_4^-$ 間での重合反応速度の違いを再現することに成功し、さらに成長反応のみならず停止反応にも CA が影響を与えるという新たな知見を得た。申請者の知る限りでは、これまでに触媒重合反応において、計算化学的手法を用いて拡散及び活性化過程の双方を考慮し、反応速度定数を見積もり実験値と比較した前例は無い。さらに、本論文はこれまであまり解析が行われてこなかった、拡散過程におけるモノマーと触媒との会合頻度の重要性を示唆するものであり、こうした点において独創的かつ新規的であると言える。本成果は、触媒重合反応系の設計指針の提供を可能にするものであり、将来的には高効率でポリマーの物性制御が可能な触媒系の開発及び発展に貢献できるものと期待される。