

報告番号	※乙	第	号
------	----	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Theoretical Study on Mechanism of Ethylene and Butadiene Polymerization Catalyzed by Cationic Gadolinium Metallocene (Gd メタロセンカチオン触媒によるエチレンおよびブタジエン重合機構の理論的研究)

氏 名 福島 里佳

論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文においては、申請者は、次世代新規合成ゴムの創製を目指した配位重合触媒探索において、高活性・高選択性の特徴を有する Gd メタロセンカチオン触媒に注目した触媒設計に向け、計算化学を用いてその重合機構を理論的に解明することに主眼を置いて議論を展開している。

具体的には、量子力学 (Quantum Mechanics, QM) 法を用いて、本触媒の活性種を同定し、さらにその活性種から従来の配位重合機構に必須である Gd-アルキル結合を生成する可能性を調べた。これにより、本触媒系が従来とは異なる新規な重合機構で進行する可能性を確認した。その上で、同定した活性種から出発し、エチレンおよびブタジエンモノマーの配位-挿入反応機構の解析を行った。特にブタジエン重合においては、本触媒の重要な特徴の一つである特異的な 1,4-*cis* 選択性に対する要因解析まで行った。そして、その重合機構において、Gd メタロセンカチオンが果たす役割について解析した。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、まず工業材料としての合成ゴムの重要性について触れ、ブタジエンゴム (BR) を例に、そのゴムの特性が、ポリマーの分子構造 (分子量、分子量分布、ミクロ構造 (*cis*, *trans*, *vinyl* の立体選択性および連鎖構造)) により支配されることに加えて、ポリマーの分子構造制御における重合触媒の重要性を述べた。その上で、本触媒系の特徴を示しつつ、次世代合成ゴムの創製に向けたベース触媒としての有用性を説明した。次に、近年の計算化学の発展について触れ、実験化学、理論化学と並ぶ第三の研究手段と考えられるまでに計算化学によるアプローチが実用的になりつつある現状を踏まえ、申請者は、計算化学を活用し重合機構に基づいた触媒設計指針の構築を目指すことを述べた。そのためには、重合機構を理解することが最も重要であるが、本触媒系の出発物質である Gd メタロセンカチオン触媒は、従来の配位重合機構に必須である遷移金属 (M) -アルキル結合を有しておらず、その重合機構は不明である。そこで、計算化学を用いて、Gd メタロセンカチオン触媒による重合機構の理論的解明に取り組み、本触媒系の重合機構の解明と

Gd メタロセンカチオン触媒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、本触媒系の重合機構を解明するために、最もシンプルなモノマーであるエチレンの重合反応を対象とした。本触媒系では、実験的に $\{[\text{Cp}^*_2\text{Gd}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}_2$ が出発物質として単離同定されており、これ単独では重合活性を示さないのに対し、ここに過剰の $\text{Al}(\text{iBu})_3$ を添加することで、効率的にエチレン重合が進行するという実験事実がある。それに基づき、まず本触媒系の活性種は $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ 、 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 、 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ の 3 成分からなると仮定し、想定される錯体構造の中から QM 法を用いて最も安定な構造を活性種として同定した。その構造には、従来の重合機構で必須となる Gd-アルキル結合が存在せず、さらに反応系中での変換による Gd-アルキル中間体の形成も熱力学的に困難であることを確認した。そこで、この活性種へのエチレンモノマーの配位過程を解析したところ、活性種は Gd とカウンターアニオンである $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ との間に強い相互作用があるが、エチレンモノマーが Gd に配位することにより $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ が Gd から容易に解離し触媒が活性化することが示唆された。過去、カチオン性触媒の重合機構に関する多くの研究においても、モノマー配位によりカウンターアニオンが解離して触媒が活性化し、重合が進行することが報告されており、この反応は妥当であると考えられる。次に、活性化された構造からのエチレン挿入反応を解析し、 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ が配位したエチレンモノマーが $\text{Al}(\text{iBu})_3$ の Al-C 結合に挿入する反応経路を見出した。これは、従来の反応機構とは異なる新規な重合機構である。そこで、この $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ の役割を解析するため、 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ なしの単純な Al-C 結合へのエチレン直接挿入反応と比較したところ、 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ がエチレンモノマーに配位することで、挿入反応の活性化エネルギーが減少することがわかった。その要因を分子軌道から探るため Natural Localized Molecular Orbitals (NLMO) 解析を行った結果、Gd の空の 5d 軌道とエチレンの π 、 π^* および σ 軌道との相互作用が遷移状態構造を安定化させることがわかった。

第三章では、第二章で提案したエチレン重合機構をブタジエン重合に拡張し、本触媒系の特徴である特異的な 1,4-*cis* 選択性の理論的解明に取り組んだ。まず、開始反応において、エチレン重合と同様に、 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ が配位したブタジエンモノマーが四中心遷移状態を経由して $\text{Al}(\text{iBu})_3$ の Al-C 結合に挿入する反応経路を見出した。そして、その挿入生成物は容易に $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ から解離し、4 つの異性体が生成する。次に生長反応である、これら 4 つの異性体と $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ が配位したブタジエンモノマーとの反応において、四中心遷移状態を経由する反応経路だけでなく、より安定な八員環遷移状態を経由する反応経路も見出した。この八員環遷移状態を経由するブタジエン重合機構では 1,4-*cis* 体の形成が 1,4-*trans* 体よりも有利となり、特異的な 1,4-*cis* 選択性を示す実験結果と一致する。その原因としては、1,4-*trans* 体を形成する八員環遷移状態において、その成長鎖末端と $\text{Al}(\text{iBu})_2$ との距離が近く、大きな立体障害が生じて不安定化するためと考えられる。これによると、アルキルアルミニウムが嵩高いほど 1,4-*cis* 選択性が高いという実験事実も説明可能である。以上により、本触媒系のブタジエン重合は、ここで提案した新規な重合機構で進行している可能性を示した。そこで、ブタジエン重合においてもエチレン重合の時と同様に $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ の役割を解析した結果、 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ がブタジエンモノマーに配位することで Gd の空の 5d 軌道とブタジエンの π 、 π^* 軌道が相互作用し、八員環遷移状態を安定化させ、Al-C 結合への挿入反応の活性化エネルギーを減少させることがわかつ

た。

このように、本論文での一連の研究を通じて、申請者は、Gd メタロセンカチオン触媒によるエチレンおよびブタジエンの重合機構を理論的に解明し、“Al-C 結合へのモノマー挿入を Gd メタロセンカチオンがアシストする”という従来の反応機構とは異なる新規な重合機構を提案した。本成果は、Gd メタロセンカチオン触媒を用いた重合反応に対する重合制御指針や触媒設計指針を提供し、新規ポリマー開発に貢献した。さらにこの先、本論文で提案した重合反応機構を元に、QM 法や MD 法を活用して、各種中心金属や配位子の効果、カウンターアニオンの解離状態や、モノマー種の比較、共重合反応の解析などが可能になる。本成果が、配位重合触媒の更なる理解に貢献し、将来新しい革新的な重合触媒の開発への道を切り開く一助になることを期待している。