

○ 田中 健夫\*・山中 章三\*・米村 真実\*\*・白井 博史\*\*・野村 琴広\*\*\*

(旭化成(株)\*・旭化成ケミカルズ(株)\*\*・奈良先端科学技術大学院 物質創成科学研究科\*\*\*)

## 【緒言】

シングルサイトで反応が進む均一系触媒によるオレフィンの重合及び共重合では、触媒を上手く設計することにより、ポリマーの立体規則性、シークエンス、組成比率を制御して、優れた物性を有する新規ポリマーを合成できる可能性がある。一方、計算機の演算能力の目覚ましい向上により、近時、現実には用いられる触媒とオレフィンの複合系のように、多くの原子から構成された複雑な分子系を計算化学的手法によって取り扱うことが可能になってきている。そこで本研究では、立体規則性などを制御できる触媒の分子設計の実現を目ざして、その第一歩として、挿入反応後のモノマーの配位エネルギー ( $\Delta E_{\text{coord}}$ ) を計算し、ポリマーの一次構造に関する実験結果と比較した。具体的には、ハーフサンドウィッチ型ジルコノセン触媒(**Cat. 1**)と架橋ジルコノセン触媒(**Cat. 2**)によるエチレン(Et)/ノルボルネン(NBE)共重合における NBE 連鎖の立体規則性及び NBE 連鎖の起こる頻度と  $\Delta E_{\text{coord}}$  との相関について調べた。

## 【方法】

NBE 連鎖の立体規則性を考察するための指標として、NBE 挿入後の次の NBE 分子による  $\pi$ -complex 形成時における  $\Delta E_{\text{coord}}$  を NBE 連鎖がメソ及びラセミとなるような場合について計算し、各々の安定性をみた。また、NBE 連鎖の起こる頻度を比較する指標として、NBE 挿入後に次の NBE あるいは Et 分子が  $\pi$ -complex を形成する時の  $\Delta E_{\text{coord}}$  の差 ( $\Delta E_{\text{coord}}^{\text{NBE}} - \Delta E_{\text{coord}}^{\text{Et}}$ ) を計算した。ここで、オレフィンとカチオン錯体による  $\pi$ -complex 形成時の配位エネルギー  $\Delta E_{\text{coord}}$  は、

$$\Delta E_{\text{coord}} = E_{\text{cation}} + E_{\text{olefin}} - E_{\pi\text{-complex}}$$

により、Schrodinger 社製のプログラム Jaguar を用いた電子状態の計算に基づいて算出した。 $E_{\text{cation}}$ 、 $E_{\text{olefin}}$ 、 $E_{\pi\text{-complex}}$  は、各々、カチオン錯体、オレフィン、オレフィンとカチオン錯体の  $\pi$ -complex のエネルギーを表しているが、各分子系をエネルギー極小化により最適化した構造について計算した。ハミルトニアンと基底関数には、それぞれ B3LYP と LACVP\*\*を用いた。

## 【結果】

計算結果を Table 1 に示した。NBE 連鎖の立体規則性がメソまたはラセミになるときの  $\Delta E_{\text{coord}}$  をみると、**Cat. 1** では両者が同等であるのに対して、**Cat. 2** ではメソになる場合の方が大きくなっている。この結果は、**Cat. 1** では NBE 連鎖がアタクティックになるが、**Cat. 2** ではアイソタクティックになるという実験事実と符合するものである。また、**Cat. 1** 及び **Cat. 2** に対する  $\Delta E_{\text{coord}}^{\text{NBE}} - \Delta E_{\text{coord}}^{\text{Et}}$  をみると、**Cat. 1** の場合の方が Et 配位に対する NBE 配位の安定化の度合いが大きく、実験上、**Cat. 1** を用いると NBE 連鎖が起こり易いという事実も説明することができることが分った。

なお、発表当日は、アリロキシ Ti 錯体を用いた Et/NBE 共重合と、CGC を用いた Et/スチレン(St)共重合に関する結果も加えて報告する予定である。

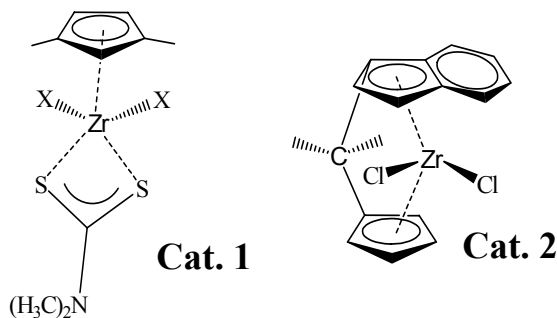


Table 1 各触媒に対するNBE挿入後における Et及びNBEの配位エネルギー ( $\Delta E_{\text{coord}}$ ) とその差 ( $\Delta E_{\text{coord}}^{\text{NBE}} - \Delta E_{\text{coord}}^{\text{Et}}$ ) (kcal/mol)

Cat.	Coordinations	$\Delta E_{\text{coord}}$	$\Delta E_{\text{coord}}^{\text{NBE}} - \Delta E_{\text{coord}}^{\text{Et}}$
1	Et	4.35	0.00
	NBE[メソ]	6.30	1.95
	NBE[ラセミ]	6.05	1.70
2	Et	8.09	0.00
	NBE[メソ]	6.92	-1.17
	NBE[ラセミ]	3.80	-4.29