

シリカアルミナ担持 Cr,Mo,Ni 触媒上でのオレフィンメタセシス、重合の

“相互作用軌道対(PIO)解析”

志賀昭信

ルモックス技研(〒305-0032 茨城県つくば市竹園 2-18-4-302)

[緒言]

シリカアルミナ系固体担持 Cr 触媒はエチレンの重合に、Mo 触媒はメタセシスによる オレフィン合成に、Ni 触媒は 2 量反応にそれぞれ特異的に働く。各金属のメタラシクロペンタン、メタラメチルシクロブタン、ブチル金属カチオン錯体の PIO 解析を行い、金属示す反応特異性の原因を考察した。

[方法]

金属の個性を引き出すために最も単純な $M(OH)_2$ を活性種のモデルとし、上記各中間体は Gaussian03 を用い DFT 法/B3LYP 関数/LANL2DZ 基底計算で最適構造を求めた。この中間体を合体系[C]とし、[C]を目的オレフィン部分[A]と残り触媒部分[B]に分割し、[A]-[B]間の相互作用を藤本らの提唱した[A]と[B]の分子軌道を使って“相互作用軌道対(PIO)”として表現する方法を用いた。[1] PIO 計算には Winmostar V.3802 と LUMMOX を用いた。[2]

[結果]

Cr,Ni のブチルカチオン錯体について主要な相互作用を表す PIO -1、PIO-2 の電子密度図を以下に示す。Ni 錯体の β -H 引抜きが好都合なことが見て取れる。PIO 解析の詳細およびその他のメタラシクロペンタン類の結果はポスターにて説明する。

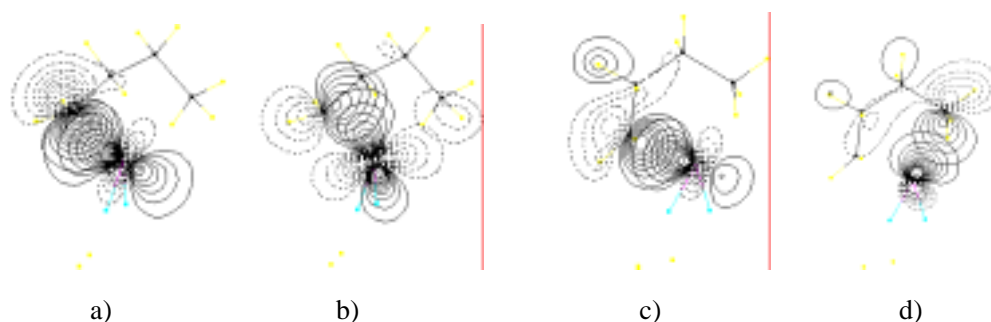


Fig. 1 Contour maps of $[BuCr(OH)_2]^+$: a) PIO-1, b) PIO-2, and $[BuNi(OH)_2]^+$: c) PIO-1, d) Ni PIO-2

参考文献

[1] H. Fujimoto, T. Yamasaki, H. Mizutani, N. Koga, J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 6157

[2] a) <http://winmostar.com> b) LUMMOXTM, sold by Ryouka System Inc. (Tokyo)