

## 公開データを利用するオレフィン重合触媒の 構造活性相関(QSAR)

○志賀昭信 (ルモックス技研)

### 1 はじめに

DFT 計算を用いる反応経路決定が容易となり多くの計算結果が公開されている。結果を体系化し有効利用を図ることは重要なことと思われる。公開 TS データを基にしたオレフィン重合触媒の QSAR の試みを述べる。

Cossee モデル(Fig. 1)に基づく重合機構の計算化学研究は数多く報告されている。Cossee 機構とは i) Ti のアルキル化による活性サイトの生成 ii) アルキル-Ti へのオレフィンの  $\pi$ -配位錯体の形成 iii) Ti, アルキル基の  $\alpha$ -炭素, オレフィンの  $\alpha$ -炭素と  $\beta$ -炭素の 4 中心遷移状態をへて Ti-アルキル結合間にオレフィンが挿入する機構であり, Fig. 2 に示すアルキルとリガンド  $L_A$ ,  $L'_A$  に挟まれた反応空間内で進行する。基本素反応は 1)成長, 2)モノマーへの連鎖移動, 3) $\beta$ -水素脱離で, ポリマーの分子量は  $k_p/k_t + k_{\beta H}$  ( $k_p, k_t, k_{\beta H}$  は各素反応速度定数)で決まる。

Kumawat らは Mg 担持オレフィン重合触媒の各素反応の TS と活性化エネルギーを報告している。<sup>[1]</sup> これらの TS を利用することにした。

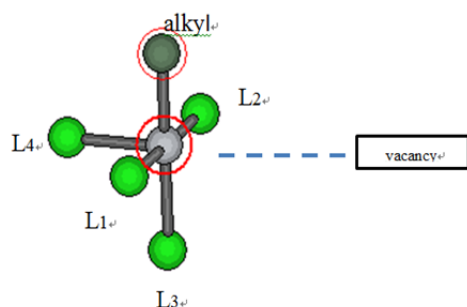


Fig. 1 Cossee model

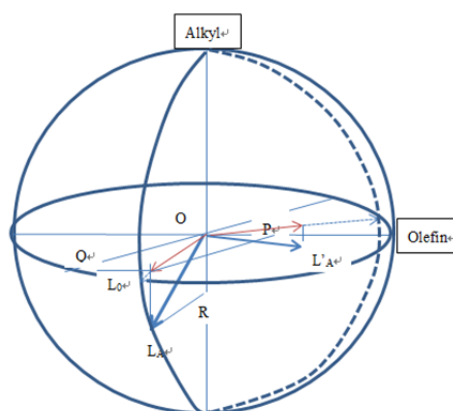


Fig. 2 Illustration of polymerization space

### 2 反応空間の計測と活性化エネルギー

反応空間内をアルキルとリガンド  $L_A$ ,  $L'_A$  に挟まれた空間とし, リガンド  $L_A$ ,  $L'_A$  の経度の開き角( $\delta$ )でその広さを表す。  $\delta$  が大きいほど反応は速いと考えられる。

Table 1 にエチレン成長とエチル Ti の  $\beta$ -水素脱離のそれぞれの TS の  $L_A-L'_A$  開き角( $\delta_p, \delta_{\beta}$ )およびそれぞれの活性化エネルギーを纏めて示した。

リガンドの開き角を嵩高さの尺度として反応速度との間に相関を取ることができる。

嵩高いリガンドがオレフィンの方へ張り出しているほど成長, 水素脱離ともに遅くなるが, 水素脱離がより遅くなる。この考えをハーフメタロセン触媒に適用した結果についても報告する。

Table 1 Open angle between LA and L'A in TS of ethylene insertion and  $\beta$ -H transfer of ethyl and activation energies of them

Model	open angle ( $^{\circ}$ )		activation energy (kcal/mol)	
	ethylene insertion	$\beta$ -H transfer	ethylene insertion	$\beta$ -H transfer
Ti_(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	184.0	184.9	8.7	21.4
Ti_(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> _Eb	152.2	132.2	21.9	30.8
Ti_(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> _peeb	153.1	129.3	22.2	27.7
Ti_(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> _pipeb	151.9	129.3	19.9	26.2
Ti_(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> _Alipha	135.7	131.5	23.4	29.7

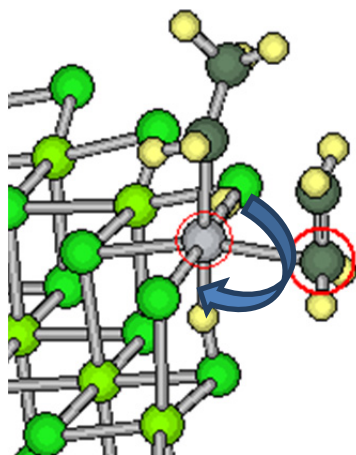


Fig. 3 Illustration of open angle ( $\delta$ ) between LA and L'A.

文献

- 1) Jugal Kumawat, Virendra Kumar Gupta, and Kumar Vanka *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5063–5076.