**１．背景**

**題目タイトル題目タイトル題目タイトル題目タイトル題目タイトル**

**副題副題副題副題副題副題副題副題副題**

谷池 俊明a，寺野 稔b

要旨要旨（300字以内程度としてください）要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨要旨．

本文本文本文本文本文本文本文本文＜以下はテンプレートですので，詳細書式は組み込まれています．フォントはご自身でお選びください．書かれている文章を上書きすれば，書式に従って記述できます．添付されている図表は削除して，ご自身の図表を挿入ください．事務局＞MgCl2担持型Ziegler-Natta触媒を用いたプロピレン重合において，ルイス塩基化合物であるドナーの添加は，触媒の立体特異性を飛躍的に向上するだけでなく，種々の触媒性能及び生成ポリプロピレンの諸物性に多大な影響を及ぼす．高性能なドナーの発見は触媒開発における最も基本的な方針であり，触媒調製や重合の際にドナーが果たす役割を科学的に明確化することが切望されている．

ドナーは触媒調製時に添加される内部ドナーと重合時に添加される外部ドナーとに大別され，前者はモノエステル，ジエステル，ジエーテルに，後者はモノエステル，アルコキシシランに代表される．内部ドナーは，触媒調製時に担体であるMgCl2に化学的に吸着することで活性表面の面積を増大させ，重合活性を増加させる．また，MgCl2活性表面に担持されたTiCl4と何らかの方法で相互作用し，立体特異性や分子量分布といった基本的な触媒特性を決定する．一方，外部ドナーは同じく重合時に添加されるアルキルアルミニウムと均一相において錯形成し，アルキルアルミニウムによる担体表面からの内部ドナーの引き抜きを遅延させ，触媒性能の低下を抑制する．さらに，外部ドナーは内部ドナーと入れ替わってMgCl2活性表面上に吸着し，立体特異性の更なる向上をもたらすと共に，他の触媒性能にも影響する1)．

以上はドナーの役割に関する一般的な理解であるが，結局の所，現象論的，巨視的であり，高性能ドナーの分子構造を設計する指針にはなり得ない．高性能ドナーの分子構造の予測は，ドナーの役割に対する分子レベルでの理解を深めることでのみ実現に近づくと考えられる．これまで我々は，密度汎関数法に基づく第一原理計算によ

a北陸先端科学技術大学院大学，マテリアルサイエンス研究科，助教，理学博士

b北陸先端科学技術大学院大学，マテリアルサイエンス研究科，教授，工学博士

って，ドナーの存在状態，他の触媒成分との電子・立体的相互作用，重合特性への影響を明らかにしてきた2-5)．以下に主な結論を示す．

i) ドナーとTiCl4はMgCl2 (110),(100)活性表面上にエネルギー的にランダムに担持される．すなわち，ドナーがTiCl4と隣接して吸着（共吸着）する確率は両者の被覆率によってのみ決まる．Corradini等が提唱したようなドナーの(110)面への選択的吸着（TiCl4の(100)面への選択的吸着）6)は起こらない．

ii) MgCl2担体からTi種への電子供与効果は(110)面上で強く，ドナーの共吸着は(110)面の電子供与能を増強しTi種の電子密度を増大させる．一方，(100)面上ではドナーはTi種と電子的な相互作用を持たない．

iii) (110)面上に吸着したTi単核種は立体特異性の発現に必要な*C2*対称性を有するが，成長鎖を立体的に規制する術を持たず非立体特異的である．(110)面上でランダムに共吸着したドナーは適切な対称性を成長鎖に伝達し，立体特異性を発現させる．一方，(100)面上のTi単核種は回転対称性を持たずドナーの有無によらず本文本文本文本文本文本文本文本文．

**２．計算方法**

本文本文本文本文本文本文本文本文関数計算はDMol3によって行ない，交換相関汎関数にはGGA PBEを，基底関数にはDNP及び有効核ポテンシャルを使用した．計算精度にはプログラム内で標準的に規定されたmedium levelを用いた．通常の構造最適化における収束条件は，エネルギー変化 < 0.01255 kcal·mol-1及び最大勾配 < 2.510 kcal·mol-1·Å-1，遷移状態計算に関してはエネルギー変化 < 0.01255 kcal·mol-1及び最大勾配 < 0.6275 kcal·mol-1·Å-1とした．全ての計算について本文本文本文本文本文本文本文本文．

本文本文本文本文本文本文本文本文ドナーの立体的柔軟性が近接Ti種のプロピレン重合特性に与える影響を検討するに当たって，図－１に示される3種のクラスター構造を用いた．



図－１　用いたクラスターモデル．

a) TiCl3-EB-5MgCl2，b) TiCl3-EB-10MgCl2，

c) TiCl3-5MgCl2．

紺：Ti，緑：Mg，白：Cl,H，赤：O，灰：C．

すなわち，制限されたEBの柔軟性を記述する最小単位としてのTiCl3-EB-5MgCl2，EBの完全な柔軟性を記述する為のTiCl3-EB-10MgCl2，ドナーを含まないリファレンスとしてのTiCl3-5MgCl2である．全てのクラスターは以前に計算したスラブモデル5)から指定の構造単位を切り出すことで得た．プロピレン重合における活性種はTi3+とし，成長鎖を*i*Buで近似した（TiCl2*i*Bu）．*i*Buはプロピレンの1,2挿入後の成長鎖を記述する基本単位である8)．配置された1分子のEBは成長鎖側にあると仮定し，プロピレンはEBの無い方向から活性点に配位挿入するものとした．これは，活性が後述の見かけの活性化エネルギーによって記述される状況下において，EBからの立体制御が主に遷移状態の成長鎖側に及ぶことに対応する．上記の3種のクラスターを用いてTiCl2-MgCl2の構造を固定した上で，EBの有無，自由度の程度（構造最適化可能な程度）が異なる4個のモデルを定義した（表－１）．ここで，**A**はEBの構造を完全に固定したモデル，**B**はEBに対する固定が全く無いモデル，**C**はEBのカルボニル基のみを固定したモデル，**D**は参照としてのEBが存在しないモデルである．

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 表－１　各モデルの固定条件 | | |
| Model | Cluster | Constraint  for EB |
| **A** | TiCl2*i*Bu-EB-5MgCl2 | Fixed |
| **B** | TiCl2*i*Bu-EB-10MgCl2 | Free |
| **C** | TiCl2*i*Bu-EB-5MgCl2 | C=O Fixed*a* |
| **D** | TiCl2*i*Bu-5MgCl2 | n/a |
| *a*EBのカルボニル基の位置のみを固定． | | |

プロピレンのTi-*i*Buへの挿入，及び，成長鎖のプロピレンへの連鎖移動反応に関する遷移状態の構造及びエネルギーは振動数解析に基づく遷移状態最適化により求めた．反応の活性化エネルギーは，エネルギーの零点を気相プロピレンと成長鎖の最安定構造のエネルギー和に設定した見かけの活性化エネルギー（*ΔE*ap）として評価した．*ΔE*apは，プロピレンの吸着過程が挿入や連鎖移動反応に比べて速度論的に十分早く，かつ，活性点がプロピレンによって被覆されている確率が十分に小さいとする条件下での速度指標である．上述本文本文本文本文本文本文本文本文．

*R*p = *A*ins·exp(–*ΔE*ins/RT)·[π] (1)

~ *A*ins·exp(–*ΔE*ins/RT)·*K*ad·[M]·[C\*]/(1+*K*ad·[M]) (2)

~ *A*ins·exp(–*ΔE*ins/RT)·*K*ad·[M]·[C\*] (3)

= *A*ins·exp(–*ΔE*ins/RT)·*A*ad·exp(–*E*ad/RT)·[M]·[C\*] (4)

= *A*ap·exp(–*ΔE*ap/RT)·[M]·[C\*] (5)

**３．結果**

**１）成長鎖（始状態）**

本文本文本文本文本文本文本文本文図－２に，式(5)における反応の始状態としての成長鎖（活性点）の構造を示した．モデルに拠らず，成長鎖はback-side挿入（後述）やプロピレンへの連鎖移動の前駆体としてのβ-agostic体，front-side挿入の前駆体としての非agostic体の構造を取る．両者共にEBと成長鎖との相互関係によって2通りの構造を有するが，

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 表－２　成長鎖の相対安定性*a* | | | |
| Model | β-agostic  体(前) | β-agostic  体(後) | 非agostic  体 |
| **A** | 0.0 | 4.0 | 6.5 |
| **B** | 0.0 | 1.3 | 3.2 |
| **C** | 0.0 | 4.5 | 6.4 |
| **D** | 0.0 | 0.3 | 5.0 |
| *a*エネルギー単位はkcal/mol． | | | |

各モデルにおける成長鎖の相対的な安定性を表－２に比較した．モデルによらず最安定構造は成長鎖が前側を向いたβ-agostic体（前）となる．EBが存在しないモデル**D**では，後側を向いたβ-agostic体（後）も同等な安定性，本文本文本文本文本文本文本文本文．

**４．結論**

本文本文本文本文本文本文本文本文Ziegler- Natta触媒を用いたプロピレン重合において，活性Ti種近傍のドナーの立体的柔軟性が重合特性に与える影響を密度汎関数計算によって検討した．成長鎖近傍のドナーの存在は遷移状態との立体反発によって一般的に以下の4つの効果をもたらす．

1. 活性の低下（見かけの活性化エネルギーの増加）
2. 立体特異性の増加
3. 位置特異性の減少
4. 重合度の向上（連鎖移動の抑制）

i)-iv)の効果の程度はドナーの立体的柔軟性によって大きく異なり，特に高い活性と高い立体特異性を両立する為にはバランスの取れた柔軟性が必須となる．

これらの知見は，重合中のドナーの動的な振る舞いの重要性を初めて明らかにしたものであり，今後新たなドナーや活性点の立体構造を設計していく本文本文本文本文本文本文本文本文本文．

**謝辞**

　本文本文本文本文本文本文本文本文本研究の推進に当たってご支援を頂いた東邦チタニウム（株），日本ポリプロ（株）に深く感謝致します本文本文．

**文献**

1) E. Albizzati, U. Giannini, G. Collina, L. Noristi, L. Resconi: Propylene Handbook, E. P. Moore, Ed., Hanser, New York 1996, Chapter 2.

2) T. Taniike, M. Terano: Macromol. Rapid. Commun., **28**, 1918 (2007)

3) T. Taniike, M. Terano: Macromol. Symp., **260**, 98 (2007)

4) 谷池 俊明, 寺野 稔: 次世代ポリオレフィン総合研究, 次世代ポリオレフィン総合研究会編, 三恵社, **1**, 99 (2008)

5) 谷池 俊明, 寺野 稔: 次世代ポリオレフィン総合研究, 次世代ポリオレフィン総合研究会編, 三恵社, **2**, 60 (2008)

6) V. Busico, P. Corradini, L. De Martino, A. Proto, V. Savino, E. Albizzati: Makromol. Chem., **186**, 1279 (1985)

7) T. Taniike, M. Terano: Macromol. Chem. Phys., accepted

8) M. C. Sacchi, I. Tritto, P. Locatelli: Prog. Polym. Sci., **16**, 331 (1991)

9) H. Matsuoka, B. Liu, H. Nakatani, M. Terano: Macromol. Rapid Commun., **22**, 236 (2001)

10) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler: J. Am. Chem. Soc., **120**, 5517 (1998)

11) A. Correa, F. Piemontesi, G. Morini, L. Cavallo: Macromolecules, **40**, 9181 (2007)