

## メタロセンベース触媒の活性種形成および Olefin重合システム：理論と実践

L. Longo, R. Fusco, P. Accomazzi

Istituto Guido Donegani

EniChem

Polymeric Materials Department

Via Fauser 4 - 28100

Novara

ITALY

メタロセンをベースにしたオレフィンの重合は近年、工業的に非常に重要になってきました。

このため、重合メカニズムそのものの解析を中心とした研究も多く行われてきました。こうした試みの目的は、触媒系によって示される活性と、それらの幾何構造的および電子的特徴を関連付けることにありました。すなわち、触媒の内部構造が、得られるポリマーの分子量やモノマーの分布にどのように影響するかを説明することを目的としていました。

### EniChemでの重合触媒研究

これらの研究活動の多くによって、重合メカニズムのさまざまな局面を説明できるようになりましたが、まだいくつかの疑問が解明されずに残っています。

EniChem社Corporate Research Center、Istituto G. DoneganiのPolymerization Catalysis Departmentは組織的なプロジェクトに数年間携わり、メタロセンの触媒作用の分析に、理論的観点と実験的観点の両方から取り組んできました。[1-4]

当社ではこの分野での知識を理論的に説明するように努め、単純なメタロセン/アルキルアルミ系やカチオンフリーの塩基触媒から、メタロセン/メチルアルモキサンのシステムまで系統的にシステムを分析しました。

### 領域複合的アプローチ

当社では、一連の理論計算、重合テストおよび分光技術（ $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$ のNMR、質量分析、EPR、XPS、UV-visなど）を組み合わせ利用しました。この研究の重要な要素は、これらのシステムを物理的に再現し、これらで重合テストを行い、さらに同じ条件ですべてを分析することです。これによって、さまざまなシステムについて前例のないやり方で比較することができます。 $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$ のNMRスペクトルは、異なるメタロセン触媒系のトルエン溶液中に存在する、最も関連深い種類を同定するために適用しました。特に、系の変化を、遷移金属に結合したメチル基の $^{13}\text{C}$ の化学シフトを追跡して調べました。Ti IV の Ti III への還元による触媒の失活[5]は、EPR分光法によって調べました。気相におけるカチオン性のメタロセン錯体とエチレンの相互作用は、トリプルステージ質量分析計を用いて研究しました。カチオン性のアリル錯体[6]の形成が引き続いて起こる、最初のモノマーの挿入によって、TiおよびZrの錯体の反応性を比較できました。

エチレンの重合がすべて同じ実験条件で何度も行われ、前例のないほど均質な触媒活性テストシステムが構築されました。

活性種の形成、重合機構、および最も一般的な停止反応に関係する反応のエネルギー変化を、密度汎関数論（DFT）に基づく BIOVIA株式会社のDMolプログラムを用いてコンピュータにより求めました[7]。触媒の活性化と、最初の重合段

### Organization

EniChem

### Products

BIOVIA Materials Studio DMol<sup>3</sup>

階については、DMolの最適化ツールと反応経路を追跡する独自の方法を組み合わせ用い、これらの系のほとんどについて調べました。十分に最適化された600以上の分子システムに関する構造的および電子的情報を含むデータベースを、22,000時間以上の計算時間を費やして構築しました。

### 研究したシステム

本研究で分析した触媒系は、分極した二金属錯体  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3\text{Cl}.\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ （アルキル化チタニウムベースのメタロセン  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3\text{Cl}$  とハロゲン化したアルキルアルミニウム共触媒  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [8]から生じる）と、メチルアルモキサン(MAO)（メタロセンベースのオレフィン重合に際して、現在までに発見された中で最も効率的な共触媒[9]）に関するより複雑なシステムまでの範囲です。

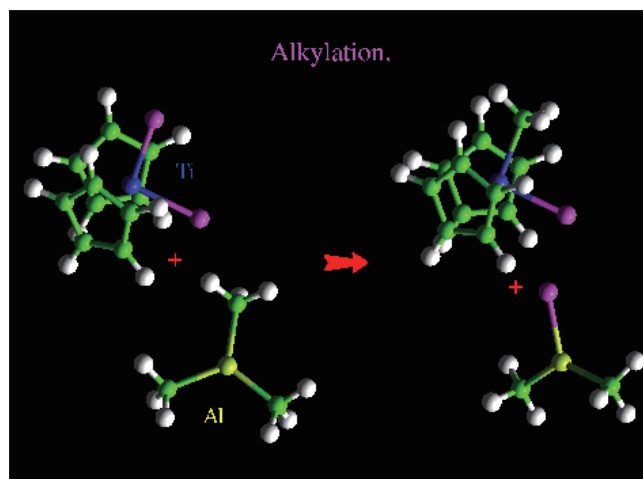


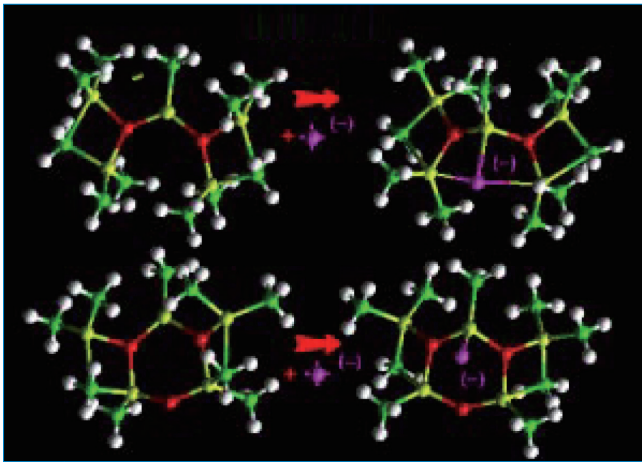
図1 Tiベースメタロセンのアルキル化

並行して、共触媒として  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  の代わりに非ハロゲン系アルキルアルミニウム化合物  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  を用いて得られるシステムに焦点を当て検討しました。実験および分析についても同じ条件で、対応するすべてのジルコニウムベースのシステムについても検討し、さらにモデリングデータと比較しました。

### 結果と考察

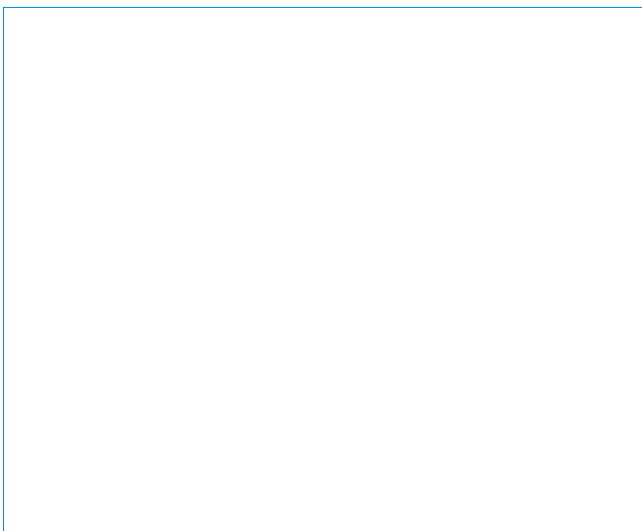
分光学的データ、理論的データおよび重合に関するデータを検討することによって、metalloceneベースの触媒システムの一般的性質についていくつかの重要な結論を導くことができます。





w 80 0 0S | 000 LO  
x01#0h0

MAO 07 80



0 8 0 0 0 0

Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)Cl/Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl/w

MAO

6tB0tzB.wTi00sq.

UO0ow- 00βvsMwT0

MAO Q Q z . w  
UR`BXs zAl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl qz o M Q S MAOU  
qtbzY`MqUβV0h[14] 0  
Cp<sub>2</sub>ZrCH<sub>3</sub>+w qwh= 0 GVXs  
QpzW`Tih.qzbqM`Qh`qU  
βV0h0

WALxz>β S 0 0 v O < p  
wz2 W W 0 . w 0 0  
ββzMAOO<p 0 0 β M q  
MO f 0 z 0 0 0  
0 0 ` o β t s 0 0

0 8xz Fink t 0 0 0 0 0 0

0 5] t 0 T t . Y 0 Q o 0 0 h 0  
p b 0 MAO q 0 0 w 0  
t 0 z 0 0 0 s 0 0 ` 0  
b 0 0 0 K 0 z 0 0  
x 0 h 0 . w 0 t 0 G V X 0 z 0 .  
x 0 0 0 0 0 0  
l 0 s j 0 β 0 q U K 0 0 0 t 0  
h 0 t m M o w 0 z [ 1 6 ] 0 o X i 0 0

A 0

β β ` h f 0 0 U 0 0 z p 0 0  
0 0 0 0 0 0 z 0 0 β z S 0 0  
T 0 β 0 w 0 0 0 0 0 q w 0  
0 0 t s z f w A L 0 0  
0 0 0 0 0 G V X 0 β q U p  
V 0 h 0

0

1. Fuscoz R.; Longoz L. Macromol. Theory Simul. 1994z 3z 895;
2. Fuscoz R.; Longoz L.; Macromol. Symp. 1995z 89z 197;
3. Gilaz L.; Fuscoz R.; Longoz L.; Bonoldiz L.; Contiz G.; Guariniz A.; Proto z A. Proceedings of "STEPOL 94" Milano (Italy) June 6-10 1994z 56;
4. Garbassiz F.; Fuscoz R.; Gilaz L.; Guariniz A.; Longoz L. Proceedings of "MetCon 095" Houston May 17-19 1995z paper III/4;
5. Henrici-Olivéz G.; Olivéz S. J. Polym. Sci. Part C 1969z 22z 965
6. Uppalz J. S.; Johnsonz D. E.; Staleyz R. H. J. Am. Chem. Soc. 1981z 103z 508; Christ C. S.; Eylez J. R.; Richardsoz D. E. J. Am. Chem. Soc. 1988z 110z 4038; Christ C. S.; Eylez J. R.; Richardsoz D. E. J. Am. Chem. Soc. 1990z 112z 596
7. Delleyz B.. J. Chem. Phys. 1986z 110z 329; Delleyz B.. J. Chem. Phys. 1986z 92 z 508; Delleyz B.. J. Chem. Phys. 1991z 94z 7245;
8. Trittoz I.; Sacchiz M. C.; Liz S. Macromol. Rap. Comm. 1994z 15z 217; Trittoz I.; Liz S.; Sacchiz M. C.; Zannoniz G. Macromol. 1993z 26z 7111; Mynottz R.; Finkz G.; Fenzlz W. Angew. Makromol. Chem. 1987z 154z 1
9. Sinnz H.; Kaminskyz W. Adv. Organomet. Chem. 1980z 18z 99
10. Dyachkovskii F. S.; Shilovaz A. K.; Shilovz A. E. J. Polym. Sci. Part C 1967z 16z 2333; Eischz J. J.; Piotrowskyz A. M.; Brownsteinz S. K.; Gabez E. J.; Leez F. L. J. Am. Chem. Soc. 1985z 107z 7219
11. Ottz K. C.; deBoerz E. J. M.; Grubbsz R. H. Organometallics 1984z 3z 223
12. Henrici-Olivéz G.; Olivéz S. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1971z 10z 105; Lauherz J. W.; Hoffmannz R. J. Am. Chem. Soc. 1976z 98z 1729
13. Brintzingerz H. H.; Fischerz D.; Mulhauptz R.; Riegerz B.; Waymouthz R. M. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995z 34z 1143
14. Sish taz C.; Hathornz R. M.; Marksz T. J. J. Am. Chem. Soc. 1992z 114z 1112
15. Finkz G.; Fenzlz W.; Mynottz R. Z. Naturforsch. 1985z 40Bz 158
16. Fuscoz R.; Speraz S.; Longoz L.; Protoz A.; Abisz L.; Accomazziz P.; Gilaz L.; Guarini z A.; Bertoni S.; Busetto C.; Garbassiz F.; Proceedings of "Metallocenes" Dusseldorf z March 1996z 335.