

## Organization

BIOVIA

## Products

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

## エチレン 3 量化クロム触媒反応機構の理解

Sasol Technology(Pty) Ltd.、と BIOVIA 株式会社 の研究者たちは、DMol<sup>3</sup> を用いて、Cr - ピロリル錯体を触媒とするエチレンの三量化のメカニズムを提案し研究してきました。

この研究結果によって、反応のメカニズムが詳細に明らかになるだけでなく、有効な触媒を作り出すために必要な配位子の一般的な要件についても知見が得られます。

この計算の結果、提案されたメタラサイクル機構がエネルギー的に有利であり、メタラサイクルの生長が律速段階と同定されました。さらに、提案されたメカニズムの中の別々の段階では、ピロールの異なる結合様式が有利であることが示されました。

この結果により、可塑剤、洗剤用アルコール、合成潤滑油などに用いられる  $\alpha$  - オレフィンのより良い触媒の設計が可能になります。

遷移金属を触媒としたエチレンのオリゴマ化は、従来から  $\alpha$  - オレフィンの合成に用いられており、リニア低密度ポリエチレンの可塑剤、洗浄用アルコール、および合成潤滑油を製造する際に重要な技術です<sup>1</sup>。エチレンの選択的三量化による 1 - ヘキセンの合成技術は、従来の遷移金属オリゴマ化のプロセスで起こる不必要なオレフィン成分の生成を防ぐことができる点で非常に望まれています。クロムをベースにした触媒は、このプロセスに特に適していることがわかります<sup>2, 3</sup>。

本研究<sup>4</sup>で、Sasol Technology(Pty) Ltd.、と BIOVIA の研究者たちは、Cr - ピロリル錯体をベースにしたエチレンの三量化メカニズムを提案し検討しましたが、これは既知のエチレンの三量化システムの中では最も卓越したものの一つです<sup>2, 3</sup>。

## エチレン 3 量化の機構

Pyrrole ベースのシステムによるエチレン三量化について、提案されたメカニズム<sup>5-7</sup>を図1で説明します。

触媒の添加によって、触媒サイクルの第一活性中間体として中性の Cr(II) 種1が得られると考えられます。本研究では1のアニオンフラグメントは CIAI Et<sub>3</sub> ユニットから成ります。メタラサイクルの生成では、2つのエチレンフラグメントを酸化的に付加して、5員環の Cr(IV) メタラサイクル2が得られます。その後、3番目のエチレン分子が配位して、3が得られます。その後、続くメタラサイクルの成長は、3番目のエチレン分子が5員環のメタラサイクル環に挿入することによって生じ、7員環のメタラサイクル種4が得られます。 $\beta$ -水素の移動によって1 - ヘキセンが遊離し、エチレン2分子が配位して Cr(II) 活性触媒種が再生されます。

この理論的研究では、BIOVIA 社のすぐれた密度汎関数理論 (DFT) コード DMol<sup>3</sup> を用いて、提案されたメカニズムの正当性を評価しました。本研究の中では、2、5 - ジメチルピロールの代わりにモデル配位子としてピロールが用いられました。これは実験的研究では一般的に用いられるものであり、図1に示しています。

## 結果

エチレン三量体の機構サイクルについて、すべての最適化構造に対しピロール配位子の2つの結合様式、すなわち  $\eta^5$  - 結合のピロールと  $\sigma$  - 結合ピロールを検討しました。この2つの結合様式をモデル化する場合に、2つのモデルアニオン、すなわち アニオンが Cl- のみの必要最低限のもので構成されるモデルと、CIAI Me<sub>3</sub>- で構成される完全なモデルを用いました。さらに、活性種 Cr(II) と Cr(IV) に対して、優位な基底ス

ピン状態を決めるための詳細な解析を行いました。

これらの計算では、GGA/PW91 レベルで、Cr(II) と Cr(IV) の両方に対して三重項のスピン基底状態が予測されました。両方の種に対して、ありうるスピン状態を加えることは少しも優位にはならないことがわかりました。すなわち、これらに関連する遷移状態だけでなく極小値も、三重項に対応する構造よりもエネルギーが 10 - 25 kcal/mol 高くなりました。これらの結果から得られる主な結論は、提案されたメカニズムの中ではスピン状態の交差は起きにくいということでした。

図1の全反応サイクルについて、CI-モデルを用いて 298.15 K で計算した Gibbs 自由エネルギープロファイルは、 $\eta^5$  - 結合の  $\pi$  - ピロールに対して  $\Delta G$  は -20.9 kcal/mol、 $\sigma$  - 結合のピロールに対して  $\Delta G$  は -17.1 kcal/mol であり、熱力学的には有利であることがわかりました。

ピロールのいずれの結合様式の場合でも、メカニズムの律速段階はメタラシクロペンタン3からメタラシクロヘプタン4へのメタラサイクルの生長段階であり、このとき  $\eta^5$  - 結合のピロールと  $\sigma$  - 結合のピロールの活性化自由エネルギーはそれぞれ 38.2 kcal/mol と 33.1 kcal/mol でした。

提案されたメカニズムの中で、ピロールの結合様式の変化について考慮することが重要であることがわかりました。ピロールの  $\eta^5$  - 結合様式は、メタラサイクルの生成に適しており、一方、 $\sigma$  - 結合様式はメタラサイクルの生長に適していると計算結果は示しています。

最終的な 1 - ヘキセンの遊離段階については、 $\eta^5$  - ピロールあるいは  $\sigma$  - ピロールのどちらかがより有利であるということはありませんでした。 $\eta^5$  から  $\sigma$  への、またその逆方向へのピロール環の変換について遷移状態の構造予測を行いました。その結果、結合様式の変化に対する活性化障壁が小さいことがわかりました。これらの研究結果から、ピロールの結合様式の変化が容易なために、Cr - ピロール触媒エチレン三量化反応の触媒効率が高まると考えられます。

より現実的な CIAI Me<sub>3</sub>- のアニオンモデルを用いた計算結果は、最小モデル Cl- を用いた場合に得られるポテンシャルエネルギー表面にかなり類似していました。しかし、 $\sigma$  - 配位ピロールモデルについては、メタラサイクルの生長に対して予測した活性化エネルギーに関して唯一の重要な違いが判明しました。より小さな Cl- モデルと比較すると、CIAI Me<sub>3</sub>- モデルでは律速段階の活性化エネルギーが 11.3 kcal/mol も低いことがわかります。このことから、完全なアルミナートアニオンが、Cr - ピロール触媒システムの反応性の制御について重要な役割を果たしている可能性があることがわかります。

Sasol Technology(Pty)Ltd.、Research and Development の Dr P.J. Steynberg、は次のように語っています。「本研究においては密度汎関数理論のモデリングはなくてはならないものでした。というのは、この理論によって初めて、今まで不可能だった、クロムを触媒としたエチレンの三量化メカニズムについての効率的な理論的研究および理解が可能になったからです。対電子を伴うクロムの酸化状態は、よく知られて

いるように量子計算が難しいのですが、MS Modeling DMol<sup>3</sup>の最新バージョンはこれらのシステムの取扱いに大変有効であることがわかりました。」

## 参考文献

1. Vogt, D, in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; VCH: Weinheim, Germany, 1996; p 245.
2. Reagan, W. K.; Pettijohn, T. M.; Freeman, J. W.; Benham, E. A.; (Phillips Petroleum Co.) US Patent 5786431, 1998.
3. Lashier, M. E. (Phillips Petroleum Co.) EP 0780353A1, 1997.
4. Janse van Rensburg, W.; Grove, C.; Steynberg, J. P.; Stark, K. B.; Huyser, J. J.; Steynberg P. J.; Organometallics, 2004, 23, 1207-1222.
5. Briggs, J. R. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 674.
6. Jolly, P. W. Acc. Chem. Res., 1996, 29, 544.
7. Emrich, R.; Heinemann, O.; Jolly, P. W.; Kruger, C.; Verhovnik, G. P. J.; Organometallics, 1997, 16, 1511.