

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/アルキルアルミニウム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MAOベース錯体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（ ^1H および ^{13}C のNMR、質量分析、EPR、XPS、UV-visなど）を組み合わせて利用しました。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。 ^1H および ^{13}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}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 DMol³

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て用い、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。

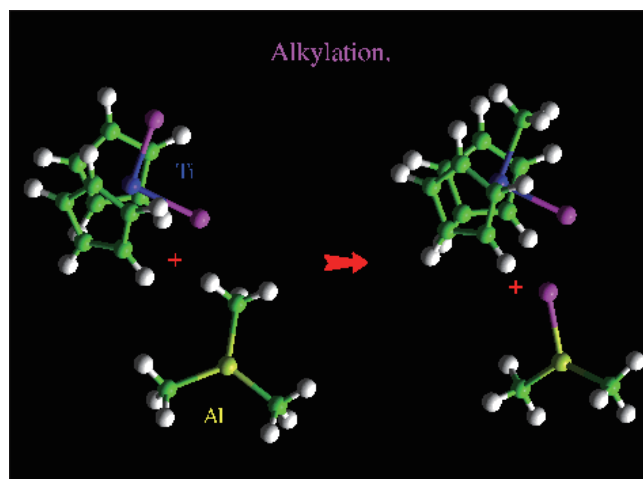


図1 Tiベースメタロセンのアルキル化

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。

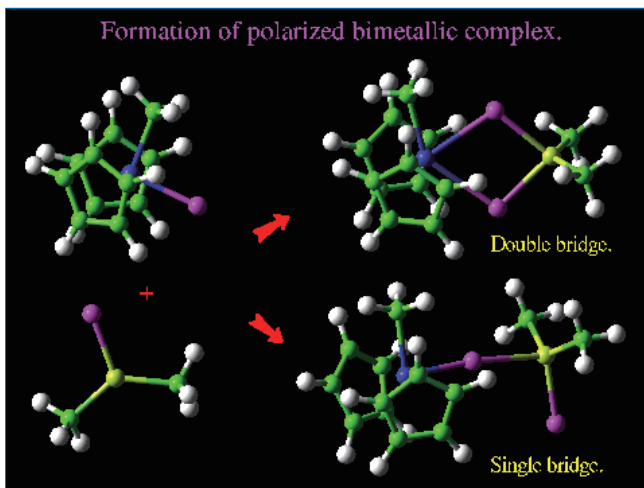


図2 二金属付加化合物 $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3\text{Cl} \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ の構造

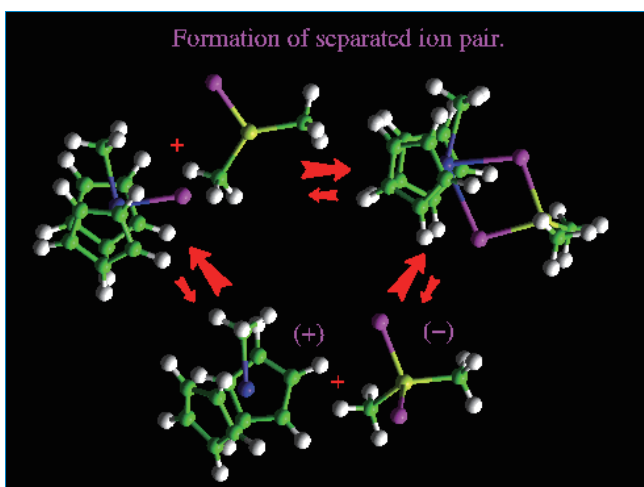
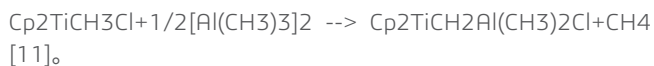


図3 $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3 + \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ イオン対の構造

共触媒が存在する場合は、Ti錯体のみが触媒作用を示します。実際に、NMRスペクトルによって、ジルコニウムメタロセン-アルキルアルミニウムシステムについては分極した錯体が認められないことが明らかになり、これによって一般的に受け入れられている仮説、すなわち触媒作用は強く分極した、もしくはカチオン様の種の形成に関係があるという説が裏付けられます[10]。この理由は、Ti-Cl結合がZr-Cl結合に比べて安定性が低い点にあると考えられます。

トリメチルアルミニウムが存在している場合のTi錯体の失活は、Ti(III)への部分的な還元とTebbe's reagentの形成によります。すなわち次のようになります。



トルエンなどの弱極性溶媒中で自由イオン対を形成するとエネルギーコストが非常に高くなるため、塩化アルキルアルミニウム共触媒を用いる場合は、ビス・シクロペンタジエニルTiの主な重合メカニズムにはカチオン性の錯体ではなく、分極した二金属錯体が関係していると我々は考えています[12]。した高度にハロゲン化したアルミ化合物ではルイス酸性度が増加し、この2つのメカニズムは競合します。

単純な塩化アルキルアルミ共触媒を用いて自由イオン対を形成するためには高いエネルギーが必要であるため、二金属付加化合物を伴う重合メカニズムの可能性についても検討しま

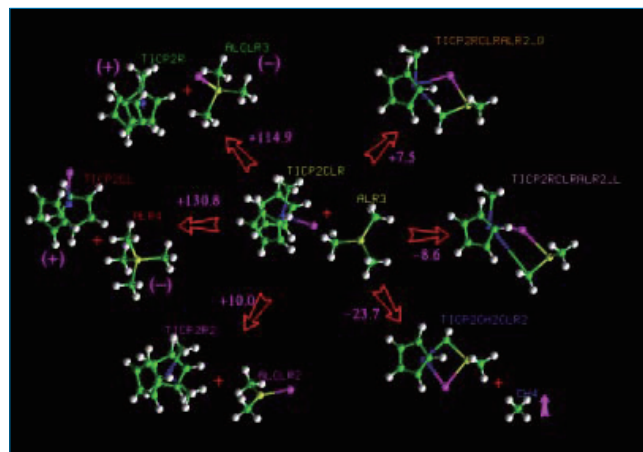


図4 起こり得る Ti-塩化アルキルアルミ反応の概要と関連するエンタルピー(Kcal/mol)

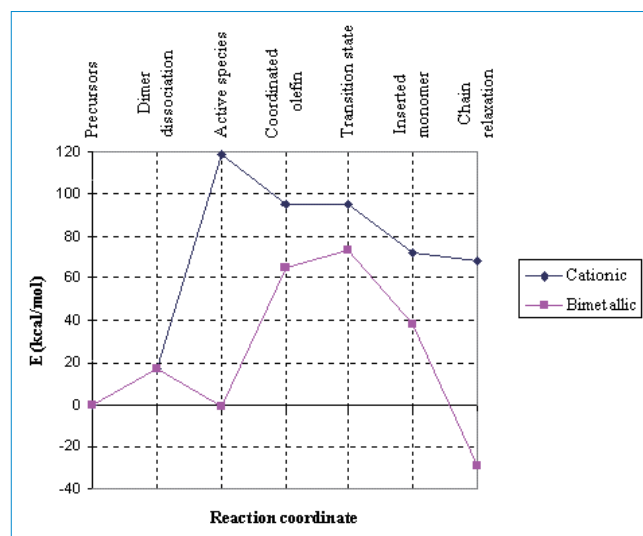


図5 Ti錯体についてのカチオンのメカニズムと二金属メカニズムの比較。Dmolプログラムによって計算されたエネルギープロファイルは、 $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3\text{Cl} + [\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ から始まる反応について示しています。

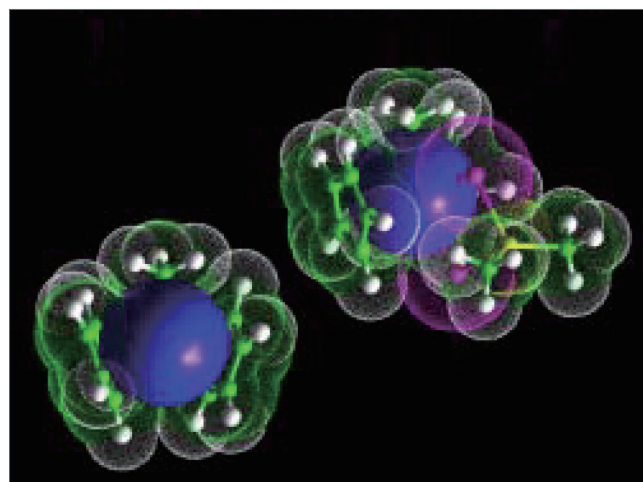


図6 二金属錯体中の金属原子の周りの立体障害

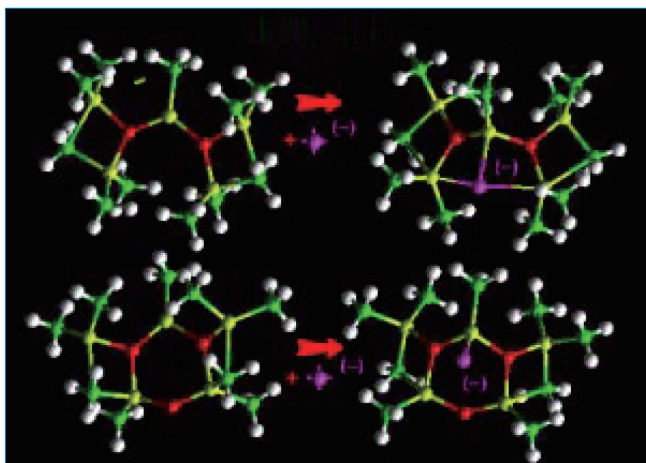


図7 開放形(上)および環状(下)の MAO モデルの最適化構造。(右)は対応する塩素化した形状。

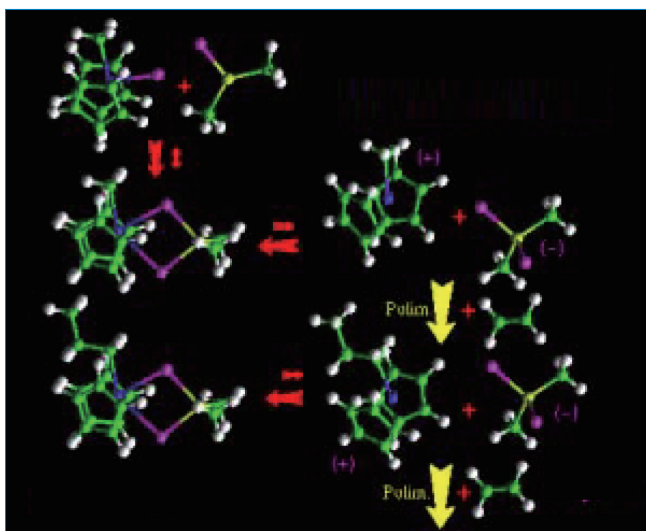


図8 重合プロセスの多重平衡スキーム

した。Cp₂TiCH₃Cl/Al(CH₃)₂Cl系のカチオンメカニズムおよび二金属メカニズムのエネルギー プロファイルの比較を図5に示します。この図から、カチオンのメカニズムに比べると二金属のメカニズムのほうが好ましいことがわかります。

図6に示すように、二金属錯体のTi中心に非常に高度な立体的な混み合いが生じることが、この系ではなぜエチレンのみが重合して他のα-オレフィンが重合できないのかを説明することができます[13]。

MAOを加えると、ジルコニウム錯体の場合もまたカチオンに似た種が形成しやすくなります。これは、Al(CH₃)₃やAl(CH₃)₂Clと比較して高いルイス酸性度をMAOがもつことによって、正しいことが確認できました[14]。この場合、Cp₂ZrCH₃⁺のオレフィンとの錯化能力がより大きくなることで、類似のTi錯体と比較すると高い活性をもつことが説明できました。

この結果は、気相反応および弱配位性アニオンの存在下での、2種類の金属のカチオン錯体の触媒挙動によって確認されます。また、MAO存在下でチタニウムが失活しやすいという傾向によって、この金属はより安定なジルコニウム類似物に対して不利になります。

図8は、Finkによって提案された一般的な多重平衡重合スキ

ーム[15]にわずかに修正を加えて重合プロセスを表したものです。MAOと非配位アニオンは平衡を自由イオン対のほうにシフトし、これらの触媒システムをかなり効率的にします。塩化アルキルアルミ化合物がある場合は、これらの平衡は分極した二金属錯体のほうに大きくシフトし、二金属錯体はこれらのシステムに見られるエチレンの緩慢な重合を引き起こす主な原因になることがあります。本研究に簡単に示した内容についての詳細は、[16]を参照してください。

結論

ここで紹介した多分野にまたがる試みによって、当社の分子モデリング グループは、モデリングから合成、および重合から分析化学までの広範囲にわたる分野の専門家との共同研究をリードすることになり、その結果メタロセンベースのオレフィン重合に関する特許の取得に大きく貢献することができました。

参考文献

1. Fusco, R.; Longo, L. *Macromol. Theory Simul.* 1994, 3, 895;
2. Fusco, R.; Longo, L.; *Macromol. Symp.* 1995, 89, 197;
3. Gila, L.; Fusco, R.; Longo, L.; Bonoldi, L.; Conti, G.; Guarini, A.; Proto, A. *Proceedings of "STEPOL 94" Milano (Italy) June 6-10 1994*, 56;
4. Garbassi, F.; Fusco, R.; Gila, L.; Guarini, A.; Longo, L. *Proceedings of MetCon 095* Houston May 17-19 1995, paper III/4;
5. Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. J. *Polym. Sci. Part C* 1969, 22, 965
6. Uppal, J. S.; Johnson, D. E.; Staley, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 508; Christ, C. S.; Eyler, J. R.; Richardson, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 4038; Christ, C. S.; Eyler, J. R.; Richardson, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 596
7. Delley, B. *Chem. Phys. Lett.* 1986, 110, 329; Delley, B. *J. Chem. Phys.* 1986, 92, 508; Delley, B. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 7245;
8. Tritto, I.; Sacchi, M. C.; Li, S. *Macromol. Rap. Comm.* 1994, 15, 217; Tritto, I.; Li, S.; Sacchi, M. C.; Zannoni, G. *Macromol.* 1993, 26, 7111; Mynott, R.; Fink, G.; Fenzl, W. *Angew. Makromol. Chem.* 1987, 154, 1
9. Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* 1980, 18, 99
10. Dyachkovskii, F. S.; Shilova, A. K.; Shilov, A. E. *J. Polym. Sci. Part C* 1967, 16, 2333; Eisch, J. J.; Piotrowsky, A. M.; Brownstein, S. K.; Gabe, E. J.; Lee, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 7219
11. Ott, K. C.; deBoer, E. J. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* 1984, 3, 223
12. Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1971, 10, 105; Lauher, J. W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1729
13. Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1143
14. Sishta, C.; Hathorn, R. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1112
15. Fink, G.; Fenzl, W.; Mynott, R. *Z. Naturforsch.* 1985, 40B, 158
16. Fusco, R.; Spera, S.; Longo, L.; Proto, A.; Abis, L.; Accomazzi, P.; Gila, L.; Guarini, A.; Bertoni, S.; Busetto, C.; Garbassi, F.; *Proceedings of "Metalocenes", Dusseldorf, March 1996*, 335.