

(pyridylamide)Hf(IV)錯体の活性化機構における  
イオンペア解離過程の分子動学的研究

○松本 健太郎<sup>1</sup>, K. S. Sandhya<sup>1,2</sup>, 高柳 昌芳<sup>1,2</sup>, 古賀 伸明<sup>1,2</sup>, 長岡 正隆<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>名大・院情報科学, <sup>2</sup>JST-CREST

kmatsumoto@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

**[序]** 近年、オレフィン重合反応の触媒として注目を集めている(pyridylamide)Hf(IV)錯体 **1** は、助触媒  $B(C_6F_5)_3$  **2** によって活性化され、イオン対 **3** となることで活性を示す<sup>1,2</sup>(図1)。また、実験的に、用いる助触媒に依存して活性が変化することが報告されている<sup>3,4</sup>。このような理由から、イオン対の構造と振舞いは、触媒の活性を決める重要な因子であると考えられるが、その微視的な描像は明確ではない。そこで本研究では、シミュレーションによって、イオン対 **3** の役割を明らかにした。

**[方法]** カチオン-アニオン間、カチオン-モノマー間の引力性分子間相互作用を考慮した分子力場を開発した。そして、1対のイオン対 **3**、モノマーとして60個のエチレン、溶媒として140個のヘプタンから成るモデル系を考え、分子動力学法と、レプリカ交換分子動力学法を用いて解析した。

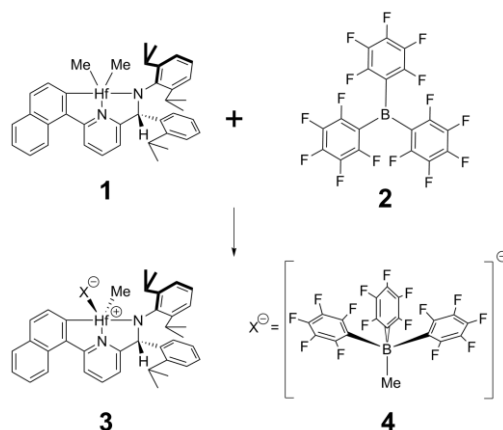


図1: (pyridylamide)Hf(IV)触媒の活性化機構

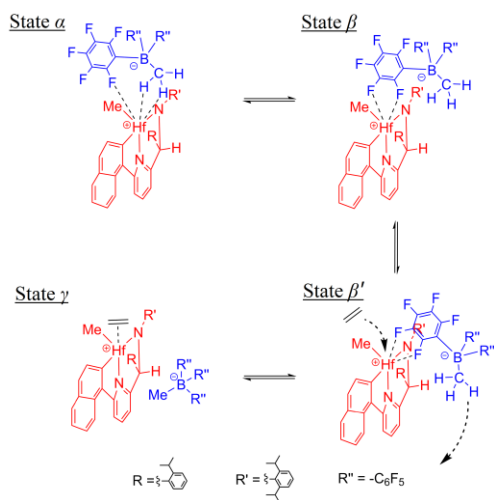


図2: エチレンの配位と協同的に生じるイオン対の解離の模式図

**[結果・考察]** 長時間のシミュレーションの結果、図2に示す解離機構を見出した。まず、アニオン **4** がメチル基とF原子でHf原子に配位した構造 State  $\alpha$  (図2)から、F原子のみで配位した構造 State  $\beta$  に、イオン対 **3** が変化する。その後、エチレンが活性中心に配位しつつ、アニオン **4** がHf原子から離れ(State  $\beta'$ )、解離状態 State  $\gamma$  が生じる。この機構では、解離による不安定化エネルギーが、モノマー配位による安定化エネルギーで補償され、解離が促進される。この結果から、解離にはモノマーの存在が非常に重要であることが示唆された。さらに、熱平衡状態におけるイオン対の構造への、モノマーの有無が及ぼす影響を解析した。解離状態と非解離状態の存在比を評価したところ、モノマーを加えることで、解離状態の存在量は約3000倍に増加した。このことから、解離におけるモノマーの重要性が示唆された。当日には、力場の開発を含め、解離過程の詳細な解析結果を報告する予定である。

- (1) Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H. W.; Frazier, K. A.; Hustad, P. D.; Stevens, J. C.; Vosejka, P. C.; Abboud, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10354–10368.  
 (2) Zuccaccia, C.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Froese, R. D. J.; Vosejka, P. C.; Hustad, P. D.; Macchioni, A. *Organometallics* **2009**, *28* (18), 5445–5458.  
 (3) Domski, G. J.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Macromolecules* **2007**, *40* (9), 3510–3513.  
 (4) Busico, V.; Cipullo, R.; Pellecchia, R.; Rongo, L.; Talarico, G.; Macchioni, A.; Zuccaccia, C.; Froese, R. D. J.; Hustad, P. D. *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4369–4373.