

氏 名	志 賀 昭 信
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3391 号
学位授与の日付	平成 10 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	THEORETICAL STUDY OF ZIEGLER-NATTA OLEFIN POLYMERIZATION (チーグラール・ナッタ触媒によるオレフィンの重合に関する理論的研究) (主査)
論文調査委員	教授 藤 本 博 教授 植 村 榮 教授 小 林 四 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、オレフィン重合の全触媒サイクルについて素反応過程を理論的に解析し、重合触媒の設計と重合活性の予測を行う方法について研究した結果をまとめたもので、序章と本論 8 章よりなっている。

序章では、触媒開発における課題を明らかにし、本研究の目的と進め方について述べている。

第 1 章では、過去に行われたチーグラール重合反応の機構と活性サイトに関する研究を要約し、本論文でとりあげるべき全重合サイクルの枠組みと活性サイトモデルについて考察している。とくに、チタン化合物とアルキルアルミニウムの反応で生成するアルキルチタン化合物が活性サイトであって、成長反応はチタン-アルキル結合にオレフィンが配位、挿入する Cossee 機構で進行し、生成ポリマーの分子量はモノマー、アルキルアルミニウムなどへの連鎖移動反応によって決定されるとしている。

第 2 章では、三塩化チタン結晶表面上の活性サイトにエチレンが挿入する反応について相互作用軌道解析を行い、エチレン配位状態における最も重要な相互作用がメチルチタン化合物の Ti $d(t2g)$ 充填軌道からエチレンの π^* 軌道への電子の非局在化であり、エチレンの π 軌道からメチルチタン化合物の Ti $d(eg)$ 空軌道への電子の非局在化が次に重要であることを見出している。活性サイトとなるメチルチタン塩化物クラスターについては、チタン数を 3 以上にとれば十分であるとしている。三塩化チタン結晶表面に存在すると考えられる二種類の活性サイト “edge type” と “corner type” について、後者は遷移状態における配位子とエチレンとの間に生じる立体反発を減じて活性化エネルギーを下げるが、プロピレン重合においては *syn* 配位と *anti* 配位とのエネルギー差を減少させ、重合活性は大きい立体規則性の低いポリマーを与えると予測している。

第 3 章では、 d^0 -メチルチタン塩化物/エチレン系を対象としてエチレンの挿入反応におよぼす活性サイトの形状、配位子の位置の影響を検討し、挿入反応はメチルチタン化合物の Ti、メチル炭素及びエチレンの二個の炭素が形成する反応平面内で進行すること、 d^0 -活性サイトの場合も挿入反応にとって重要な相互作用はチタン化合物からエチレン、エチレンからチタン化合物への電子の非局在化であることを明らかにしている。さらに、反応平面内に位置する配位子が Ti の $d(eg)$ 軌道を配位結合に一部使用するため活性中心の電子受容能が低下し、その効果はエチレンに対してトランス位の配位子において最も顕著であること、反応面外に位置する配位子は電子受容能に大きな影響を与えないが、エチレンを反応平面内の正しい位置に誘導してポリマーの立体規則性を制御するために重要な役割を有していることを示している。

第 4 章では、プロピレンの重合における位置選択性の問題を検討し、プロピレンが *syn* 配位するとき電子の非局在化に好都合であることを示している。*anti* 配位の場合には、遷移状態に近づくにつれてプロピレンのメチル基と反応面外にあってチタンの近傍に位置する配位子との間に立体反発が生じて位置選択的重合能が高められること、位置選択性は活性サイトの形状が Octahedral > Square Pyramidal > Trigonal Bipyramidal > Tetrahedral となるに従って低下することなどを予測している。

第5章では、チタン塩化物とアルキルアルミニウムとの反応による活性サイトの生成をとりあげ、最も単純なモデル系である $[\text{TiCl}_3]^{-1}/(\text{H}_3\text{Al})_2$ の *ab initio* MO計算によって反応中間体を求め、反応経路を計算している。その結果、アルキルアルミニウム二量体が部分的に解離しながらチタン化合物に配位してTi, Alを含む6員環中間体を形成し、遷移状態を経て $[\text{HTiCl}_2]^{-1}$ に $[\text{H}_2\text{AlCl}-\text{HAlH}_2]$ が配位した最終状態となり、配位しているアルミニウム化合物とオレフィンが置換して活性サイトが形成されるとしている。

第6章では、 d^0 -メチルチタン化合物におけるエチレンの挿入反応において配位子が触媒活性におよぼす効果を調べている。10種のメチルチタン化合物について電子受容能及び電子供与能を計算し、エチレンの重合に対して予測される触媒活性が第3章の結果を定量的に再現することを示している。

第7章では、アイソタクチックポリプロピレンの製造に使用される工業触媒は固体表面に活性サイトを形成する三塩化チタン触媒であるが、 $d^0\text{-C}_3\text{H}_7\text{Ti}_n\text{Cl}_{3-n}/\text{C}_2\text{H}_4$ モデル系について挿入反応におよぼす活性サイト形状の影響について検討し、エチレンの接近方向に対する制約、電子受容能などから、 d^0 -錯体の場合にも O_h 型より T_d 型の方が活性は大きいことを示している。

第8章では、分子軌道計算と相互作用軌道及び局在化反応軌道による電子供与能、受容能の解析が、実験化学者にとって有用な触媒設計の手法となりうることを結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、オレフィン重合の全触媒サイクルを分子レベルで解明し、各素反応過程の解析結果に基づいて重合触媒の設計と重合活性の予測を行うことを目的として研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

- 1) 三塩化チタン結晶表面上の活性サイトにおけるエチレンの挿入反応について解析し、もっとも重要な軌道相互作用がチタンの充填 d 軌道からエチレンの π^* 軌道への電子の非局在化であることを明らかにした。
- 2) d^0 -メチルチタン塩化物とエチレンの相互作用に対する配位子の位置の影響を調べ、エチレンからチタン化合物への電子の非局在化がエチレンに対してトランスに位置する配位子によって顕著に抑制されること、Ti, メチル炭素及びエチレンの二個の炭素がつくる反応平面の外に位置する配位子がポリマーの立体規則性を制御するうえで重要であることを明らかにした。
- 3) プロピレンの重合反応においては、プロピレンの分子軌道のひろがりの具合から、*syn* 配位のとき電子の非局在化が効率的におこること、*anti* 配位の場合には、遷移状態においてプロピレンのメチル基とチタンの配位子との間に立体反発が生じるために活性は低下するが、位置選択性が高められることを明らかにした。
- 4) モデル反応系に対する非経験的分子軌道計算の結果を利用して、チタン塩化物とアルキルアルミニウムから活性サイトが形成される機構を提案した。
- 5) 10種のメチルチタン化合物をモデルにして、理論的に計算される活性サイトの電子供与能及び受容能が、触媒活性を予測するうえで有用な指針となることを示した。
- 6) 三塩化チタン触媒の活性サイトである d^0 -錯体のモデルとエチレン分子との相互作用について解析し、エチレンの接近方向に対する制約の違いなどから、 O_h 型錯体よりも T_d 型錯体の方が重合活性が高いことを明らかにした。

以上、要するに本論文は、量子化学計算と軌道相互作用の解析によりオレフィン重合触媒の活性要因を詳細に解析したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年10月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。