

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750101

研究課題名(和文)高精度モデリングに基づく不均一系オレフィン重合触媒の非経験的設計

研究課題名(英文) Computational design of heterogeneous olefin polymerization catalysts based on high-precision modeling

研究代表者

谷池 俊明 (Taniike, Toshiaki)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号：50447687

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)： 計算科学の発展は不均一系触媒に関する種々の実験結果に量子化学的な解釈を与えることに成功したが、計算科学を主導とした高性能触媒の設計は未だに実現されていない。本研究では、高精度な触媒表面モデルを基盤として、Ziegler-Nattaオレフィン重合触媒の鍵成分としてのドナーの分子構造を非経験的に設計することを目指した。

ドナーの分解反応を考慮することで上述のモデルを更に発展させ、実験によって求めた各種ドナーに関する触媒性能を計算結果によって定量的に再現することに成功した。得られた対応関係を用いることでコンピュータ上でのドナーの分子設計が初めて可能となった。

研究成果の概要(英文)： Advances in computational chemistry have enabled quantum chemical interpretation for a variety of experimental results on heterogeneous catalysis. On the other hand, in-silico design of performant heterogeneous catalysts has been scarcely reported. In this study, we aimed at the first ab-initio design of donor molecules for heterogeneous Ziegler-Natta olefin polymerization on the basis of a high-precision molecular model of the catalyst surfaces that was recently proposed by us.

The model was further sophisticated by adding deactivation reactions of donors into consideration. We have succeeded to quantitatively reproduce experimental data on the performance of a variety of donors in propylene polymerization by calculated properties. The obtained relationships can be utilized for the first in-silico design of donor molecules.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：Ziegler-Nattaオレフィン重合触媒 実験と計算科学の相互支援に基づく触媒設計 密度汎関数計算 高精度モデリング コンピュータ予測

1. 研究開始当初の背景

近年の計算機及び計算科学の発展は、固体触媒の構造や機能に関する数多くの実験結果に量子化学的な説明を与えることに成功した。今後、計算科学が真に目指すべき方向は、触媒開発前段階としてのスクリーニングや高精度なモデリングに基づく触媒の非経験的な設計であると考えられるが、実例はほとんど皆無である。特に、固体触媒は組成や構造に関して膨大な配向空間を有するだけでなく、分子レベルでの分析が難しく、種々の実験結果を同時に満足するような高精度な分子モデルを提案することが非常に困難であった。

MgCl₂ 担持型 Ziegler-Natta 触媒を用いたプロピレン重合において、ドナーと総称される一連のルイス塩基化合物は触媒の立体特異性や活性、さらには共重合性やポリマーの分子量分布等といった重要な特性に大きく影響する。初期のドナー開発においては、安息香酸エステルやフタル酸エステルに代表される汎用化合物が主であったが、現行の開発は1,3ジエテルや嵩高いアルキル置換基を有するコハク酸エステルといった合成ドナーを対象としており、特に、ジエステル骨格を基盤とした新規ドナーの発明が相次いでいる[1]。しかし、これらの発明は合成したドナー毎に触媒調製を行い、その性能を確認するという絨毯爆撃的な方法論によって成されており、研究開発における資源面での負荷が非常に高いものであった。

このような背景から、ドナーの分子構造を事前にスクリーニングするための計算科学的方法論が切望されてきた。しかし、Ziegler-Natta 触媒の表面構造や触媒作用機構には未だに不明点が多く、ドナーのコンピュータ設計を可能にするほどの高精度な分子モデルは存在しなかった。

2. 研究の目的

近年我々は、各種の実験と密度汎関数計算を相互支援的に利用することで打ち立てた共吸着モデルによって、Ziegler-Natta 触媒の活性点構造やドナーの作用機構を分子レベルで解明することに成功した(図1) [2-4]。本研究では、種々の実験結果を同時に満足するという点において極めて高精度な共吸着モデルを基盤として、非経験的なドナーの分子設計に挑んだ。

3. 研究の方法

(1) 密度汎関数計算

全ての密度汎関数計算はDMol³によって行い、交換相関汎関数にはPBEを、基底関数にはDNP及び有効核ポテンシャルを使用した。MgCl₂担体は様々な低指数面を露出し得るが、活性な面は主に{110}、{100}表面であると考えられている。そこで本研究ではα-MgCl₂の{110}、{100}面のみを考慮することとし、1.5 nmの真空層を設定したスラブモデルにより

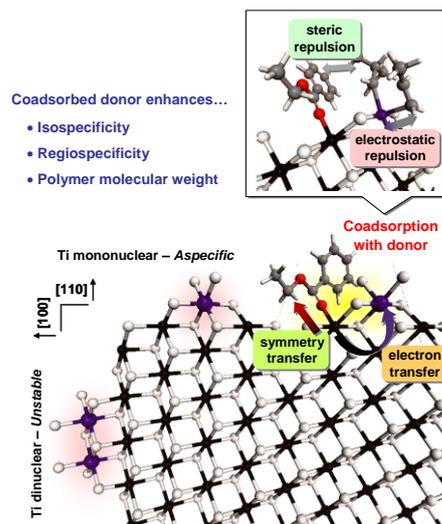


図1 共吸着モデル概要

表現した。{110}面には6原子層かつp(2x2)のユニットセルを、{100}面には14原子層かつp(4x1)のユニットセルを使用した。なお構造最適化の際は、最下部の二原子層を除く全ての原子位置を最適化した。

共吸着モデルによれば[2, 3]、触媒活性点前駆体であるTiCl₄が主に担持されるMgCl₂表面は{110}面である。この際、{110}面の規模は重要ではなく、{100}面の欠陥としてのエッジやステップ上に露出する{110}面的な構造要素もTiCl₄の担持場所として重要である。以上を配慮した上で、ドナーの吸着・脱離特性の検討には{110}平坦面を採用した。ドナーの共吸着によって発現する活性点の性能を検討するに当たっては、安定性・活性・特異性の観点から最も確からしい{100}面上の{110}エッジや{110}ステップ上の活性点を用いた(図2)。

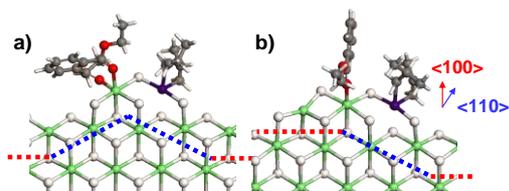


図2 最も確からしい活性点：a) {110}エッジ(例：フタル酸ジエチル)、b) {110}ステップ(例：安息香酸エチル)

ドナーとTiCl₄あるいはトリエチルアルミニウム(AlEt₃)との反応(後述)に係る活性化エネルギーは、振動数計算に基づく遷移状態計算によって求めた。プロピレン挿入に関しては、1,2挿入に対してC_α-C₂間距離が0.22 nmに該当する構造を遷移状態と近似した。

(2) 相互作用の全描写

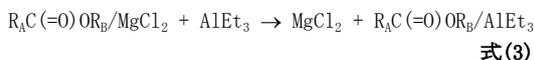
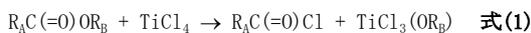
一般に触媒系を精度良く記述するためには、系中に存在する全成分間の相互作用を適切なモデルで描写することが必須であると考えられる。図3にZiegler-Natta触媒系に存在する全ての相互作用をまとめた。例えば、触媒調製中に添加される内部ドナーは、MgCl₂表面に吸着しこれを活性化するだけでなく、

TiCl₄ と共吸着することで生成する活性点の性質に大きく影響する。また、内部ドナーは重合中にアルキルアルミニウムの作用によって表面から徐々に脱離していく。外部ドナーは、アルキルアルミニウムと錯化した状態で存在し、内部ドナーの脱離によって生じた表面の配位不飽和点に吸着する。



図3 Ziegler-Natta 触媒系の相互作用 (青枠が共吸着モデルによって記述される相互作用、黄枠が今回新たに考慮した相互作用)

共吸着モデルは、ドナーによる MgCl₂ 担体の活性化・表面への吸着・表面上での Ti 種との相互作用を実験結果と極めて整合性の高いやり方で記述する。一方で、ある種のドナー化合物は触媒調製中あるいは重合反応中に TiCl₄ やアルキルアルミニウムといった反応性の高い物質と反応し、変性してしまうことが知られている。これらの相互作用を考慮し安定性の低いドナーを予め除外することは、分子設計を行う上で非常に重要なように思われる。以上から本研究では、以下の3種の相互作用(反応)を新たに考慮した。



式(1-3)はそれぞれエステル系ドナーの TiCl₄ による塩素化、AlEt₃ による付加、AlEt₃ による表面からの脱離に相当する。

4. 研究成果

(1) モノエステル系内部ドナー

第3世代触媒の内部・外部ドナーとして使用される安息香酸エステルは、工業化されたドナーの中で最も単純な分子構造を有し、本研究を实践する最初のターゲットとして最適である。使用したモノエステル系化合物の一部を図4に示す。これらのモノエステル化合物の内部ドナーとしての性能は文献[5]に報告されており(表1)、ここでは計算した相互作用要素によって実験値を定量再現することを試みた。さらに、工業的には用いられないケトン化合物も計算に加え、ケトン化合物が好ましくない理由の解明も試みた。

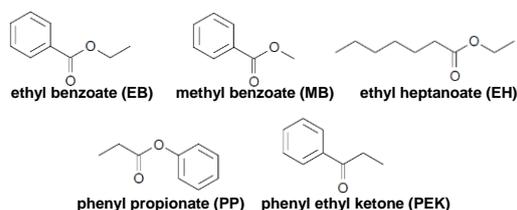


図4 用いたモノエステル系ドナー

表1 モノエステル系ドナーの性能[5]

Donor	Ti content [wt%]	Activity [kg-PP/mol-Ti·h]	mmmm [mol%]
EB	2.0	2600	88
MB	1.8	1800	82
EH	1.9	2450	70
PP	3.3	1000	64

ドナーの MgCl₂ 表面への吸着は、ドナーの分子構造と性能の相関を説明するために最も頻りに引用されてきた相互作用である。モノエステル系ドナーと各触媒成分の錯化・吸着に係る構造最適化及びエネルギー計算を行った(図5、表2)。モノエステル系ドナー及び(モノ)ケトン化合物はいずれの場合もカルボニル酸素を通じた単座で錯化・吸着する。モノエステル系ドナーの AlEt₃ との錯化、MgCl₂ 表面への吸着の強さは、概ねカルボニル酸素の電子密度と相関しており、電子リッチなほど吸着は強くなる。一方、TiCl₄ との錯化においては(恐らくバックドネーションの寄与により)同様な傾向は見られなかった。



図5 モノエステル系ドナーの a) TiCl₄ との錯化, b) AlEt₃ との錯化, c) MgCl₂ 表面への吸着

表2 モノエステル系ドナーの錯化・吸着

Donor	$\Delta E_{\text{complex/ad}}$ [kcal/mol]		
	TiCl ₄	AlEt ₃	MgCl ₂
EB	-16.0	-15.9	-28.8
MB	-14.9	-14.8	-27.6
EH	-13.8	-20.0	-30.5
PP	-11.4	-17.6	-26.6
PEK	-16.0	-15.6	-28.4

例えば、ドナーの MgCl₂ 表面への吸着エネルギーは、内部ドナーとして MgCl₂ 表面に留まる能力に関連するものと想定される。しかし、異なるドナー間で錯化・吸着エネルギーを比較してみると、性能の高いドナー(EB)と性能の低いドナー(PP, PEK)の間に差は見られず、錯化・吸着という二体間相互作用が触媒性能を代表しないことは明らかである。

次に、式(1-3)に示されるドナーの変性反応について遷移状態計算を行い、反応の活性化エネルギー及び反応熱を求めた。式(1, 2)に係る遷移状態の構造、関連するエネルギー値をそれぞれ図6、表3に示した。

モノエステル系ドナーの TiCl₄ による塩素化は概ね吸熱であり高温においてのみ進行

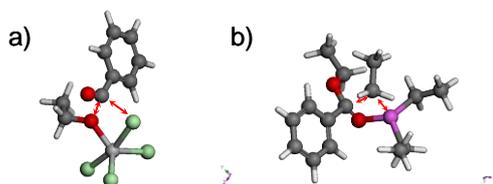


図6 モノエステル系ドナーの a) TiCl_4 との反応, b) AlEt_3 との反応に係る遷移状態構造

表3 モノエステル系ドナーの変性

Donor	$\Delta E_{\text{ap}}(Q)$ [kcal/mol]	
	Reaction (1)	Reaction (2)
EB	16.5 (9.6)	4.5 (-23.4)
MB	17.0 (11.0)	5.3 (-19.7)
EH	10.2 (9.2)	2.3 (-23.1)
PP	6.6 (0)	0.9 (-34.6)
PEK	n/a	-0.3 (-30.5)

することが見てとれるが、唯一 PP は熱を必要とせず 6.6 kcal/mol という比較的低い活性化エネルギーで塩素化され得る。塩素化後に生じる塩化カルボニル化合物は、元のエステル化合物と比較して 10 kcal/mol 程度 MgCl_2 表面への吸着力が弱く、触媒調製における TiCl_4 処理によって直ちに表面から除かれるものと思われる。これは、表 1 の Ti 担持率の差をうまく説明しているように思われる。すなわち、EB, MB, EH が触媒調製中に変性しないのに対し、PP のみが塩素化された後触媒表面から除かれるため、ドナーと TiCl_4 の競合吸着の結果、PP を用いて調製した触媒のみが高い Ti 担持率を与えるものと考えられる。

反してモノエステル系ドナーの AlEt_3 による付加は、非常に低い活性化エネルギーと大きな発熱を伴い、これらの化合物の重合中の変性は不可避であることがわかる。特に、ケトンである PEK、共鳴構造を有さない EH, PP は AlEt_3 による付加を受け易く外部ドナーとしては不適であることが示唆される。

続いて、式 (3) に係る遷移状態の構造、関連するエネルギー値をそれぞれ図 7、表 4 にまとめた。モノエステル系ドナーの脱離反応は、 MgCl_2 への吸着が AlEt_3 との錯化よりも強い (表 2) ことを反映して吸熱であり、平衡は MgCl_2 への吸着側に大きく偏っている。しかし、脱離後のドナーが AlEt_3 による変性を即座に受けること (表 3) を鑑みれば、脱離の吸熱は変性の発熱によって補われ ($Q_{\text{TOTAL}} < 0$)、全体としては、脱離からの変性が自発的に進行し、最終的には全てのドナーが表面から除かれるものと理解される。一方、 AlEt_3 による変性を受け易いケトン化合物 (PEK) のみは、脱離することなく表面上で直接変性を受ける経路が速度論的に有利であり、このような脆弱性が、ケトン化合物がドナーとして用いられない最大の原因であると考えられる。

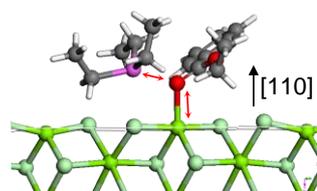


図7 モノエステル系ドナーの AlEt_3 による脱離に係る遷移状態構造

表4 モノエステル系ドナーの脱離

Donor	ΔE_a	Q	Q_{TOTAL}^a
	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]
EB	14.0	12.9	-8.4
MB	11.1	12.8	-6.8
EH	13.6	10.5	-12.6
PP	9.4	9.0	-25.6
PEK	10.3 ^b	-26.1 ^b	n/a

^a 脱離後、式 (2) による変性を受けた場合の総反応熱; ^b ケトン化合物は吸着したまま AlEt_3 付加 (式 (2)) による変性を受ける。

Ziegler-Natta オレフィン重合において、活性種 (Ti 種) の失活要因は、主に AlEt_3 による過度な還元の進行や還元に伴う凝集 (分散状態の低下) であると考えられている。ドナーはこのような失活要因を抑える。一方、内部ドナーは MgCl_2 表面上で Ti 種と共吸着することで立体特異性の高い活性点を形成する [2-4]。以上から、脱離し易い内部ドナーを用いた触媒は、活性・立体特異性共に低くなるものと想定される。そこで、計算により求めた脱離の活性化エネルギーと実験により得られた各種触媒性能 (表 1) を比較した (図 8)。期待されたように、プロピレン重合活性は脱離の活性化エネルギーと良好な 1 対 1 相関を示すことが明らかとなった。すなわち、脱離しにくい内部ドナーを使用するほど、触媒の失活が抑制され活性が高くなる。一方、実験により求めたポリプロピレンの立体規則性 (*mmmm*) に関しては、最高の EB、最低の PP という傾向のみは再現出来たが、EH と MB 間での順列の逆転を説明できなかった。この事実を踏まえ、各々のドナーが形成する活性点の性能を計算した。モノエステル系ドナーの場合、安定性・性能共に支配的な活性点は {110} ステップ上に存在する (図 2 b)。計算によって求めたプロピレン挿入の活性化エネルギー (ΔE_{ap})、re 面及び si 面での挿入の活性化エネルギーの差 (すなわち立体特異性 ΔE_{stereo}) を表 5 にまとめた。

モノエステル系ドナーの共吸着によって、元来立体特異性が存在しない活性点にドナーの化学構造に応じた立体特異性が発現していることがわかる (ΔE_{stereo} の向上)。EB, MB が EH と比較して高い立体特異性を付与する理由は、共鳴構造が面としての立体障害を活性点に課すためである。実験により得られた *mmmm* と計算した立体特異性を比較したとこ

る(図9)、実際に良好な1対1相関が見られた。これはポリマーの大部分が、内部ドナーが表面に存在する際に生成したことを示唆しており、活性表面の精密設計の重要性を改めて示すものである。

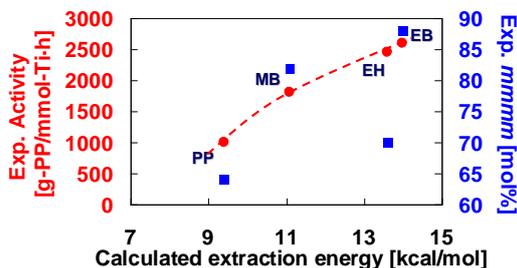


図8 脱離の活性化エネルギーと触媒性能の相関

表5 活性点の性能

Donor	ΔE_{ap} [kcal/mol]	$\Delta \Delta E_{stereo}$ [kcal/mol]
n/a ^a	2.51	0.11
EB	2.73	2.55
MB	2.71	1.99
EH	3.01	1.24

^a ドナーの共吸着がない場合

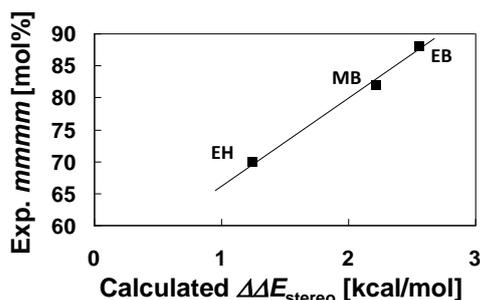


図9 活性点の立体特異性とポリプロピレンの立体規則性の相関

(2) アルコキシシラン系外部ドナー

アルコキシシラン類は、第4世代触媒以降一貫して外部ドナーとして使用されている。モノエステル系内部ドナーに続いて、図10に示す一連のジメトキシジアルコキシシラン類を用いて構造性能相関の解明を試みた。

触媒には、内部ドナーを含まない共粉砕型の $TiCl_4/MgCl_2$ を用い、ストップフロー法を用いたプロピレン重合において、各種アルコキシシランを Al/Si 比で 6.0 mol/mol 添加した。ポリプロピレンの収量と室温での α -ジクロロベンゼン不溶成分重量分率を持って、それぞれ活性、立体規則性の指標とした。得られた実験結果を表6に示す[6]。よく知られているように、外部ドナーの添加は収量の低下と立体規則性の向上をもたらすが、ドナー分子構造がその程度に影響する機構は明らかになっていない。活性は $DCPDMS > DMDMS > DIPDMS > DCHDMS > DPDDMS$ 、立体規則性は $DCPDMS > DIPDMS > DCHDMS > DPDDMS > DMDMS$ の順であった。

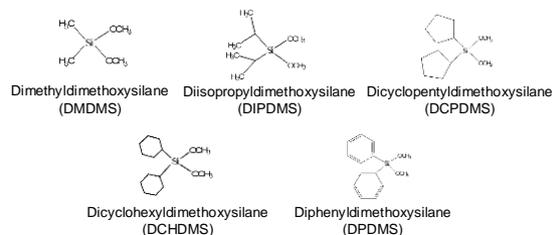


図10 用いたアルコキシシラン系外部ドナー

表6 アルコキシシラン系ドナーの性能

Donor	Yield [g-PP mmol-Ti ⁻¹]	Insoluble fraction [wt%]
n/a ^a	17	40.0
DMDMS	12	40.7
DIPDMS	10	43.1
DCPDMS	14	44.3
DCHDMS	6.0	42.0
DPDMS	4.0	41.3

^a 外部ドナーを添加しない場合

ジメトキシジアルコキシシランはアルキルアルミニウムと1対1の錯を形成して存在し、両者間の配位子交換は十分に遅いことが知られている。詳細は文献[6]に譲るが、モノエステル系ドナーの際と同様な相互作用計算を行い、実験結果と比較したところ、活性・立体規則性のそれぞれについて図11に示される相関を見出した。活性は、 $MgCl_2$ 表面へのアルコキシシランの吸着能が高いほど向上し、先の議論と合わせて考えれば、強い吸着能を有するドナーほど、活性 Ti 種の近傍に留まりその失活を抑制することができるものと説明される。しかし、DCHDMSの外れ値から、活性に影響する相互作用は他に存在することが想定され、今後より多くの分子構造を検討する必要があると考えられる。一方、ジアルコキシシラン類の共吸着によって発現する{110}エッジ上の活性点の立体特異性は、得られたポリマーの立体規則性をよく説明した。立体特異性向上の要因は、アルキル基の C_α 位の分岐構造にあり、DIPDMS、DCPDMS、DCHDMS、DPDMSの差から理解されるように、分岐後のコンフォメーションの詳細も発現する立体特異性に大きく影響する。

以上、高精度な触媒表面モデルを基盤として、Ziegler-Natta 触媒用ドナー化合物の分子構造と発現する触媒性能の間の構造性能相関を解明することに成功した。モノエステル系内部ドナー、アルコキシシラン系外部ドナーの設計において、ドナー化合物の $MgCl_2$ 表面上での安定性が触媒の失活抑制を通して活性と相関すること、ドナーの共吸着によって生成する活性点の立体特異性が得られるポリマーの立体規則性と相関することを見出した。これらの成果は、コンピュータを

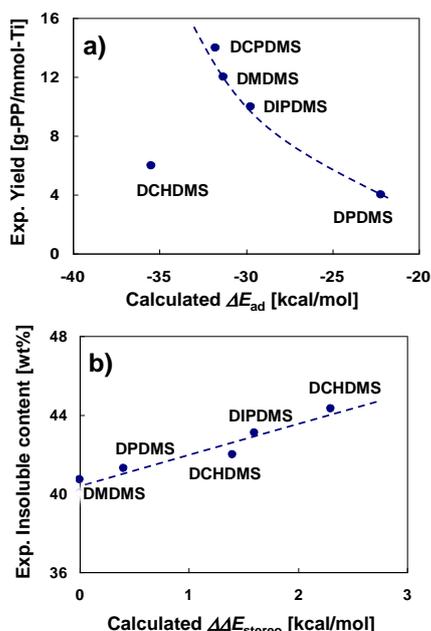


図 1.1 a) 吸着エネルギーと活性の相関
b) 活性点の立体特異性と立体規則性の相関

用いたドナー化合物の分子設計に直結するだけでなく、固体触媒の in-silico 設計に迫る数少ない成功例である。

- [1] T. Taniike, M. Terano, *Advances in Polymer Science*, Vol. 257, 81-97, 2013
- [2] T. Taniike, M. Terano, *Journal of Catalysis*, Vol. 293, 39-50, 2012
- [3] 谷池 俊明, 寺野 稔, 次世代ポリオレフィン総合研究 Vol. 4, 三恵社, 63-72, 2010
- [4] 谷池 俊明, 文部科学省科学研究費補助金 (若手B), Project No. 21750119, 2009-2010
- [5] B. Liu, R. Cheng, Z. Liu, P. Qiu, S. Zhang, T. Taniike, M. Terano, K. Tashino, T. Fujita, *Macromolecular Symposia*, Vol. 260, 42-48, 2007
- [6] S. Poonpong, S. Dwivedi, T. Taniike, M. Terano, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, accepted.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Supawadee Poonpong, Sumant Dwivedi, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Structure-performance relationship for dialkyldimethoxysilane as external donor in stopped-flow propylene polymerization using Ziegler-Natta catalyst, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, accepted, 査読有
- ② Shougo Takahashi, Toru Wada, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Precise Active Site Analysis for $TiCl_3/MgCl_2$ Ziegler-Natta Model Catalyst Based on Fractionation and Statistical Methods,

Catalysts, Vol. 3, 137-147, 2013, 査読有

- ③ Keisuke Goto, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Dual-Active-Site Nature of Magnesium Dichloride-Supported Cyclopentadienyl Titanium Chloride Catalysts Switched by an Activator in Propylene Polymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 214, 1011-1018, 2013, 査読有
- ④ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Coadsorption Model for First-Principle Description of Roles of Donors in Heterogeneous Ziegler-Natta Propylene Polymerization, *Journal of Catalysis*, Vol. 293, 39-50, 2012, 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① 谷池 俊明、寺野 稔、不均一系 Ziegler-Natta 触媒の非経験的設計に向けて～ドナーに関する構造性能相関、第 43 回石油・石油化学討論会、2013. 11. 14、北九州
- ② 谷池 俊明、寺野 稔、計算化学を利用した Ziegler-Natta 触媒のオレフィン重合性能の定量的予測、第 5 回岩澤コンファレンス、2013. 10. 22、東京
- ③ 谷池 俊明、寺野 稔、Ziegler-Natta 触媒用ドナー化合物の非経験的設計への試み、第 3 回ポリオレフィン研究会若手会、2013. 1. 25、能美
- ④ 谷池 俊明、寺野 稔、オレフィン重合触媒の高精度モデリングと非経験的設計、第 4 回金沢大-JAIST 計算物質科学研究会、2012. 9. 5、金沢
- ⑤ 谷池 俊明、寺野 稔、Ziegler-Natta 触媒用エステル系ドナーの分子構造と性能の相関に関する計算科学的検討、第 7 回次世代ポリオレフィン総合研究発表会、2012. 8. 10、東京

[その他]

ホームページ等

http://www.jaist.ac.jp/profiles/info.php?profile_id=00466

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷池 俊明 (TANIIKE TOSHIAKI)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授
研究者番号：50447687

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：