

# ニューラルネットワークによる分子間ポテンシャルの 評価方法の研究

Theoretical Studies on the evaluation methods of potential  
energy surfaces of molecular systems for neural networks

酒 井 章 吾  
Siyogo SAKAI

## 研究成果の概要

ニューラルネットワークによる分子系のポテンシャルの評価方法の開発のための基礎として、触媒反応系のポテンシャルと反応機構の関係について研究を行った。ここで非経験的分子軌道法によるエチレンおよびプロピレンのZiegler-Natta型重合機構を取り扱った。Ziegler-Natta触媒反応は工業的な重合反応として、最も重要な反応の一つである。しかし、これらの反応機構はその触媒系の複雑さのためいまだ明確にはされていない。この反応は古くからは不均一触媒の反応であり、TiCl<sub>4</sub>のエッジで反応が起こるとされている。また、補助触媒としてAl金属の関与が反応を促進することが知られている。その反応機構はCosseeモデルで反応が起こるとされている。

最初のステップはTi原子の空いている側にオレフィンが配位し、四員環遷移状態をとってTi-C結合へのオレフィンの挿入過程である。この不均一触媒反応のモデルを提唱しこのモデルを用いて反応機構を分子軌道計算により調べた。

モデルを基に非経験的分子軌道法で反応過程（安定構造、遷移状態）を計算した。反応はエチレンのTi原子への接近により、 $\pi$ 錯体を生成する。この途中に遷移状態が存在する。ただ、この遷移状態は不均一触媒のエッジモデルと見るならばあまり重要ではない。これはエチレンがTi原子に配位することによりTi原子の電子状態が変化するために起こった、ためである。言い換えればReactant（モデルでエチレンがない状態）の安定構造から計算したためである。反応はこの $\pi$ 錯体の後遷移状態を通して挿入反応に至る。この反応過程における安定構造、遷移状態の構造から反応の進行に伴うTi-Cl結合、及びCl-Al結合の変化を調べた。その結果、Ti-Cl結合及びAl-Cl結合は結合交換を起こしていることが明らかになった。この構造変化と反応過程における電子の動的過程を検討した。Centroidsの動きからこの挿入反応はPull-Push反応と見なすことができた。この結果と先の反応に伴う構造変化から補助触媒としてのアルミニウム金属は結合交換を起こすことにより、Pull-Pushメカニズムを加速させていることを見いだした。

補助触媒のない場合の系（ $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ ）のポテンシャルエネルギーと比較すると、この補助触媒の働きは活性化エネルギーで20Kcal/molにもおよぶことが明らかにされた。

また、プロピレンの立体規則性は2番目以降の付加における静電的エネルギー障壁が原因であることをも見いだした。