

氏名	松本毅 まつもと つよし
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第544号
学位授与の日付	昭和47年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Stereospecific Polymerization of Butadiene with Transition metal Catalysts (遷移金属触媒によるブタジエンの立体規則性重合)
論文調査委員	(主査) 教授 古川淳二 教授 熊田 誠 教授 三枝 武夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はブタジエンのシス 1,4重合の触媒として著者が発見したニッケル系触媒に関する研究をまとめたもので、種々の触媒を記述した第1編と、それら触媒による重合機構をのべた第2編とよりなっている。

第1編の第1章においては、最初に発見したシリカ担体還元ニッケル触媒について述べている。この触媒はハロゲンや有機成分を有しない不均一系触媒で90%以上のシス 1,4構造のポリブタジエンを与えることが見出された。シリカやシリカ・アルミナの担体が必要でこれがないランーニッケルや活性炭に沈着させたニッケルは活性がない。触媒は酸の添加により活性が増し、アミンの添加で減少する。ラジカル重合やアニオン重合しやすいモノマーには不活性であるが、カチオン重合しやすいビニルエーテルを重合させる。

第2章はランーニッケル-酸、ニッケルホウ素化物-酸の2成分系触媒について述べている。ニッケル化合物は単独では活性はないが、 $TlCl_4$, BF_3 などのルイス酸と混ぜると活性を示しブタジエンをシス1,4重合させる。ルイス酸の量を増すと重合速度とポリマーの分子量は増し極大点をとる。溶媒としては芳香族系がよく、重合活性を増す。オレフィン系溶媒は活性を落す。

第3章はニッケル化合物-金属ハライド-有機金属化合物の3元系触媒について述べている。たとえばナフテン酸ニッケル- $BF_3 \cdot Et_3Al$ の3元系のもので、これによって見かけ上均一系の高活性の工業用触媒が与えられた。この系で Et_3Al はニッケルの還元かアルキル化に有効に働いていると思われ、 Et_3Al/BF_3 の比を増すと重合速度は上り、重合体の分子量は低下する。

第4章は3元系触媒にさらにジオレフィンを一成分として加えた4元系触媒について述べている。即ちブタジエンやイソプレンを触媒調製時 Et_3Al を加える前に添加しておくもので、これにより高活性の触媒が得られる。3元触媒では $40^\circ C$ 以上に熟成すると活性が落ちるが4元系では $60^\circ C$ で熟成すると高活性で、高重合度のシスポリブタジエンを与える。4元系触媒は見かけ上オレンジ色の透明溶液を与える。

この触媒は π -アリル基を有している。

第5章は π -アリルニッケルハライドによるブタジエンの重合につき述べている。この系はそれ自身でも少し活性があるが、これに過酸化ベンゾイルを1モル加えると高活性の触媒となる。ハライドとして塩化物ではシス1,4ポリマー、ヨウ化物では主としてトランス1,4ポリマーを与える。触媒系は一部ベンゼンに沈澱しているが、テトラヒドロフランには全部溶ける。ベンゼン不溶部が触媒活性をもっている。赤外分析、元素分析、受磁率の研究を行なった結果、ベンゼン不溶部はニッケル、ベンゾイルオキシ基、塩素より成り、少量の π -アリル基を含んでいる。この種の触媒系はビニルエーテルのカチオン重合触媒としてもすぐれている。

第6章は π -アリルニッケルハライド-酸素系触媒について述べている。この場合も第5章とほぼ同様の結果を与え、活性種はニッケル、酸素、ハロゲン、 π -アリル基より成っている。赤外分析ではシス重合触媒の塩化物は π -アリル基が少なく、これに反しトランス重合触媒の臭化物やヨウ化物は π -アリル基を多く含んでいて、後述のシス重合の機構に合致している。

第2編はシス重合の機構に関するものである。第1章ではナフテン酸ニッケル- $\text{BF}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ 系触媒における BF_3 の作用を調べている。 BF_3 の作用の一つは Et_3Al と反応して Et_2AlF をつくることらしく、事実 Et_2AlF を Et_3Al の代りに用いても同様の触媒が得られる。しかし、このときもさらに BF_3 を必要としこれがないと活性が出ない。 BF_3 の代りの他のフッ化物としては ZnF_2 がある。これらを含む触媒系はビニルエーテルのカチオン重合を引き起す。

第2章はシス1,4重合の機構に関するものである。即ちポリマー末端が π -アリル構造をし、そのシン、アンチ構造によりそれぞれトランスおよびシスポリブタジエンができるという考えがあるが、これは π -クロチルニッケルハライドの構造を調べることによって検討された。塩化物はシスポリブタジエン、ヨウ化物はトランスポリブタジエンを与えるが、触媒の構造を nmr で調べるといづれもシン型であることが判った。また、 π -アリルニッケル臭化物、ヨウ化物でも酸素があるとトランス構造が35%も含まれてくるので、トランスポリマーは π -アリル末端より生ずることになる。ポリマーはシス65%、トランス35%でこれが共重合しているので同一触媒種よりトランスポリマーも生じていることになる。

第3章は助触媒としての過酸化ベンゾイルの作用を述べている。 π -アリルニッケルヨウ化物は過酸化ベンゾイルや *p*-メチル過酸化ベンゾイルを加えても活性は上るがブタジエンをトランス重合させる。これに反し *p*-ニトロ過酸化ベンゾイルを加えるとシス1,4構造84%のポリブタジエンを与える。また、シス重合のしやすい触媒ほどビニルエーテルのカチオン重合をしやすいことも見出した。結論としてシス重合は電子密度を低くしたニッケルで引き起され、ニッケルの配位座数やニッケルのリガンドの特殊性とは関係はないとしている。

第4章はシス重合の量子化学的考察を述べている。シス重合はブタジエンの触媒への二座配位、トランス重合と1,2重合は一座配位と考えて、それぞれの場合の分子軌道の重なり積分を計算した。その結果二座配位ではブタジエンの最高被占準位の電子が遷移金属の空の軌道へ流れる配位が支配的で、逆配位は重なり積分が小さくてほとんど起らぬこと、またそのために遷移金属の空の軌道がブタジエンの最高被占位準位 9.1eV (イオン電位) に近いときに二座配位が可能で、これより低いとき、とくにエチレンの準位10.5

eV に近いときは一座配位が起り，トランス重合や1,2重合が起るとした。遷移金属ではイオン化電位の高いニッケル，コバルト，配位子では電子吸引性の塩素などが二座配位に有効であると述べている。

論文審査の結果の要旨

ブタジエンのシス1,4ポリマーは合成ゴムとして重要でその生産は現在大工業となっているが，この触媒が見出されたのは10年前に著者によりニッケル触媒が，外国でコバルト触媒，ヨウ化チタン触媒が発見されてからである。著者は最初ニッケル-シリカアルミナ触媒，ついでラネ-ニッケル-ルイス酸触媒がシス1,4ポリブタジエンを与えることを見出し，さらにニッケル塩-フッ化ホウ素-トリエチルアルミニウムなどの均一系触媒を開拓していった。

この論文は第1編で著者が見つけたニッケル触媒についてつくり方，触媒の構造，重合速度などについて述べ，第2編でシス重合の機構を触媒のモデル化合物の構造と結びつけて述べ，最後にどのような触媒がシス重合を起すかを量子化学的に議論したものである。

第1編ではまずニッケル担体触媒について述べ，担体としてシリカアルミナのような酸性担体を用いた還元ニッケルがシス1,4重合の触媒となること，またこの触媒はビニルエーテルのカチオン重合をも引き起すことを述べている。ラネ-ニッケルやニッケルホウ素化合物単独では重合活性はないが，これにルイス酸を加えた2元系触媒では同様なシス重合やビニルエーテルのカチオン重合を起すことを見出している。最もよいのはニッケル塩にフッ化ホウ素とトリアルキルアルミニウムを加えた3元系触媒，またはそれにさらにブタジエンを触媒調製時に加えた4元系触媒で，これにより見かけ上可溶性の高活性の工業触媒を完成した。これらの触媒ではブタジエンが一部 π アリル構造をとっているので，モデル化合物として π -アリルニッケルハライドをしらべたところ，塩化物ではシス重合が起るが，これにさらに過酸化物を加えた系が高活性のシス重合触媒となることを見出した。この触媒はベンゼン不溶であるが赤外分析，元素分析，受磁率の測定より，ニッケル，塩素，ベンゾイルオキシ基をもち，少量の π アリル基をもつ化合物であることを明らかにした。 π -アリルニッケルハライドは酸素の作用によっても同様の活性種を与えることを明らかにした。

第2編ではシス重合の触媒機構を研究している。まず BF_3 の作用であるが， Et_3Al と反応して Et_2AlF をつくりこれが成分となるが，これもさらに BF_3 との共存下でニッケル塩と活性種をつくることを明らかにした。シス重合の機構としてポリマー生長末端の π アリル構造がアンチ型となることによって起るという考えがあるが，これは否定された。即ち活性種のモデルとして π -クロチルニッケルハライドをつくり，これを nmr で調べたところシス重合の塩化物，トランス重合のヨウ化物ともにシン型でアンチ型は全然生じないことを見出した。また過酸化ベンゾイルや酸素の作用で活性が上がるが，これは π -アリル構造が減少するからで，シス重合はブタジエンモノマーの二座配位によるためと考えた。この証明はむつかしいが，量子化学的にニッケルや，コバルトとくにその塩化物が二座配位しやすいことを明らかにした。即ち二座配位では逆配位はほとんど起らないので金属の軌道をブタジエンの最高被占軌道 9.1eV まで下げることが必要で，このためイオン化電位の高いニッケルや，電子吸引性の塩素配位子が必要と述べている。

これを要するに、この論文は世界にさきがけてブタジエンのシス重合に有効なニッケル触媒を完成し、その触媒の構造、さらにはシス重合の機構をほぼ明らかにしたもので、工業上はもとより学術的にも価値の高いものである。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。