

氏 名	岩 本 昌 夫 いわもと まさお
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 205 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 23 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	鉄, コバルト錯体触媒による 1,4-ヘキサジエンの合成および 関連反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 古川 淳二 教授 小田 良平 教授 三枝 武夫

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はブタジエンとエチレンとから接触的かつ選択的に 1,4-ヘキサジエンを合成するのに有効な新しい触媒を見出すために行なわれたもので, 3 編よりなっている。

第 1 編では鉄系触媒によるブタジエンとエチレンとの反応について述べている。著者の研究以前に鉄アセチルアセトナートとトリエチルアルミニウムの組み合わせ触媒を用いて 1,4-ヘキサジエンを得る研究があったが, 大量のポリマーを生じ収率は低かった。そこでこれを改良するためキレート配位子の代りに鉄アルコラートを研究し, さらに第 2 鉄塩-トリエチルアルミニウム-リン化合物系触媒を見出した。これによりポリマーの生成を防止することができたが, 混合オリゴマーとなり 1,4-ヘキサジエンの選択率はまだ低かった。

第 2 編においてはコバルト系触媒の研究を述べている。コバルト系触媒で同様の研究を行ない, 最初は 1,3-ヘキサジエンの生成する結果しか得られなかったが, 第 3 級ホスフィンをも第 3 成分とすることにより極めて良好な触媒系を見出した。転化率も高く, 1,4-ヘキサジエンの生成選択率は 95% に達する。つぎに同一触媒でブタジエンとプロピレンおよびイソブレンとエチレンの共付加にも成功し, メチル 1,4-ヘキサジエンを得た。なお, ブタジエン単独付加により C_6 -ジエンも得られた。触媒第 3 成分としてのリン化合物の効果発揮についての考察から, ジ第 3 級ホスフィンのようなキレート型二座配位子でなくても適度の強さの配位力をもつならば一座配位子でも有効であると考えられたが, 第 2 級ホスフィンあるいはハロゲン化リン等で証明された。触媒の作用機構についての知見を得る目的で水素化コバルトコンプレックスを用いた反応で, 有機アルミニウム化合物が還元剤として作用したのち活性化剤としても作用していると考えられ, それぞれの段階で最も適した有機アルミニウム化合物を用いるのが非常に有効なことを明らかにした。

本研究の第 3 編は, 第 1 編および第 2 編で見出された触媒およびその類似系触媒を用いた関連反応に関するものである。1,4-ジエンの生成には水素原子の移動が伴うのであるが, オレフィン二重結合の転

位あるいは水素添加反応等も触媒を介在する水素の移動があり、触媒の性質にも共通性を考えている。

1, 4-ジエン生成触媒は、共役型への二重結合の転位反応を促進し、水素添加反応にも活性である。このとき共役ジエンは選択的にモノオレフィンまで水素添加される。水素添加生成物の組成と1, 4-ジエン生成においての生成物構造との関係には興味深いものが認められた。コバルト・ジ第3級ホスフィンコンプレックス〜トリエチルアルミニウム触媒は1, 4-ジエン合成に適した条件ではエチレンのみの反応はおこらないが100°C以上では平均重合度10の常温固体のワックス、液状オリゴマーおよびブテン類を生成する。生成物を赤外スペクトル、ガスクロマトグラフィおよび質量分析等で調べ各量体が直鎖および側鎖の生成物から成ることを明らかにした。また1, 4-ジエン合成触媒の一部を改変するとブタジエンが容易に重合することが見出され、生成したポリブタジエンが高い1, 2-付加構造をもっていることが明らかにされた。

論文審査の結果の要旨

1, 4-ヘキサジエンはいわゆるエチレン・プロピレンゴムの重合の第3成分として有望視されており、この工業的製法の確立は重要である。著者はこれをエチレンとブタジエンとから接触的につくることを研究し、これに成功したものである。

一方、ブタジエンの二量化やエチレンの二量化はすでに文献があるが、エチレンとブタジエンとの共二量化を選択的に行なうことは至難とされていた。この研究の成功の端緒は塩化第二鉄とトリエチルアルミニウムとからなる触媒にトリフェニルホスフィンを添加したところ、ブタジエンのみの重合では高重合体を与えずにブタジエン二量体が得られたことで、さらにこの触媒を用いてエチレンとブタジエンとの共二量化に有効なことが見出された。さらに接触作用の向上に有効なリン化合物を多数調べたところジ第3級ホスフィンが優れていることを見出した。

つぎに鉄触媒に続いてコバルト触媒を研究した。この時はブタジエンとエチレンとからは1, 3-ヘキサジエンを与えるが、これもジ第3級ホスフィンを組み合わせることにより1, 4-ヘキサジエンとなることを見出した。高反応率で、選択率も95%以上に達する。ブタジエンとプロピレンとからは炭素8のジエンが得られる。なお、適度の強さの配位力を持つ第2級ホスフィンやハロゲン化リンでは一座配位型のものでも同様に有効なことが見出された。

これらの反応の機構についても研究され、関連反応としてこれらの触媒によるジオレフィンのモノオレフィンへの選択的水素添加、エチレンよりその液状オリゴマーの製造、ブタジエンより1, 2-ポリブタジエンの製造にも成功した。

本研究で明らかにされた新規な知見はつぎのとおりである。

- (1) 3-メチル-1, 4-ペンタジエンが鉄3成分触媒によって合成される。
- (2) ジ第3級ホスフィンを第3成分とする鉄3成分触媒で1, 4-ヘキサジエンが選択的に合成される。
- (3) コバルト化合物を含む触媒をリン化合物で改変し、高活性かつ選択的1, 4-ジエン類の合成触媒とすることができる（すなわちブタジエンとエチレンとから1, 4-ヘキサジエン、ブタジエンとプロピレン

とから2-メチル-1,4-ヘキサジエン, イソプレンとエチレンとからメチル-1,4-ヘキサジエンが得られる)。

(4) 1,4-ジエン合成触媒は、オレフィン性二重結合の転位および共役ジエンのモノエンまでの選択水添にも有効な作用を示す。

(5) コバルト・ジ第3級ホスフィンコンプレックスを含む触媒によるエチレンの反応で、直鎖オリゴマーと末端ビニリデン型オリゴマーとが生成する。

(6) 1,4-ジエン合成に有効な触媒の一部をかえるとブタジエンを1,2-付加重合させるのに活性な触媒となる。

以上、これを要するに、本研究は工業的に重要な1,4-ヘキサジエンの新しい製造法を確立し共オリゴメリゼーションに新しい知見を与えたもので、学術的にも工業的にも得るところ少なくない。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと思われる。