

氏 名	鈴 木 俊 光 すず き とし みつ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 172 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Ziegler-Natta 触媒の金属—炭素結合への不飽和炭化水素 の挿入反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 武上善信 教授 多羅間公雄 教授 福井謙一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はオレフィン、ジオレフィン、アセチレン類と Ziegler-Natta 触媒の反応について研究し、触媒上の金属—炭素結合へのこれら不飽和炭化水素の挿入反応について詳しく検討して挿入反応と重合反応との関連性を論じ、Ziegler-Natta 触媒の触媒活性種ならびに重合開始過程を解明しようとしたものであって8章からなっている。

第1章は触媒の活性点に関する研究を行なったものである。

第1節では三塩化チタン (TiCl_3 と記す) とエチルアルミニウム化合物の系における TiCl_3 のエチル化反応および TiCl_3 表面へのエチルアルミニウム化合物の吸着について検討し、表面錯体の生成量が Langmuir 型の吸着式で説明されうること示して触媒活性種の生成状況を明らかにし、また飽和吸着量が TiCl_3 の 1~2 モルパーセントであることを示し、この値が従来から報告されているこの触媒系の活性点量と同じオーダーであることを明らかにしている。

第2節では TiCl_3 表面に存在している金属—エチル結合へのオレフィンの挿入反応について研究している。著者は Ziegler-Natta 触媒では単独重合をしないオレフィンとしてシクロヘキセンを選び、これの挿入によって生じる金属—エチルシクロヘキシル結合の量を挿入生成物のメタノール分解で生成するエチルシクロヘキサン量によって求めている。この方法は次章以下においても一貫して用いられている基本的手法である。

Natta 触媒の場合エチルシクロヘキサン生成量は TiCl_3 量に比例し、エチルアルミニウム化合物濃度がある限度以上になると一定になる傾向を有し、 α -オレフィンの重合速度に及ぼす触媒諸条件の影響と類似の点が多い。さらに挿入反応は固相の TiCl_3 上で起るが、挿入生成物は容易に液相中のエチルアルミニウム化合物とアルキル基の交換を起すことが明らかにされている。

Ziegler 触媒においてはエチルシクロヘキサン生成量は Al/Ti モル比に著るしく影響され、 Al/Ti モル比 0.5 付近の α -オレフィンの重合活性の低い領域で極めて多くのエチルシクロヘキサンが生成してお

り、Al/Ti モル比1.0以下でエチルシクロヘキセンが生成していることを合せ考えて、 Ti^{4+} —エチル結合へのシクロヘキセンの挿入が起っていること、エチルシクロヘキセンの副生は4価のチタンアルキルが不安定なためにオレフィンへの脱離が起り易かったためと考えられることなどが結論されている。一方 Al/Ti モル比2.0付近にエチルシクロヘキサン生成量の極大が見られ、このモル比が α -オレフィン重合活性の最大となる領域であることを考えるとこの場合の系中のチタンは $TiCl_3$ の形に還元されているものと考えられ、Al/Ti モル比を2以上に増大させた場合にはチタンの還元がさらに進んで挿入反応を減少させているものであると述べている。

第2章ではプロピレンの重合開始反応に関連して触媒の金属—エチル結合へのプロピレンの挿入過程について研究している。プロピレンの1分子または2分子挿入物のメタノール分解によってイソペンタンまたは2,4—ジメチルペンタンが得られることから、Natta らの提案のように第1級の金属アルキルが生成するような方向に挿入が行なわれ、頭—頭結合や尾—尾結合による C_3 パラフィンの生成が認められないことから挿入に当たってのプロピレンの配向の特異性はきわめて良好であることを示し、挿入生成物量は重合活性の大きい $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ 系で小さく、活性の小さい $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2Cl$ 系では大きいこと、 $TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_3$ 系では挿入反応開始直後に極大値に達しその後反応の進行にともなって減少することなどから、プロピレンの挿入によって生成した金属アルキルがプロピレンのイソタクト重合の中間体であることを結論している。

第3章では第2章の研究をさらに拡張して各種のオレフィンに及ぼしている。 α -オレフィンである4—メチルペンテン—1ではプロピレン同様第1級の金属アルキルが主として生成しているが、ペンテン—2ではメタノール分解の後に3—メチルヘキサンと3—エチルペンタンが生成していることが認められペンテン—2よりペンテン—1への異性化が起っているものと推定している。ビニリデン型二重結合を有するオレフィンでは二重結合の移動が起り挿入反応は起っていないこと、1,5—シクロオクタジエンは共役ジエンの1,3—シクロオクタジエンに異性化されることなどが明らかにされ、 WCl_6 — $Al(C_2H_5)_3$ 系触媒で開環重合することが知られているシクロペンテンについては挿入によってエチルシクロペンタンおよびメチルシクロヘキサンが生成していること、これらの量が反応初期に極大を示すことが明らかにされ、 $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ 系にシクロペンテンを作用させたとき（重合は起らない）に時間の経過と共にエチルシクロペンタン量が増大していることと明瞭な対比をなしていることを示している。

第4章では VCl_4 — $Al(C_2H_5)_2Cl$ 系触媒とオレフィンの反応について研究している。シンジオタクト重合の起る条件下ではプロピレンの挿入生成物を検出することができなかったが、0~30°C ではイソタクト重合が起り、第2章のチタン系触媒の場合同様の挿入生成物が得られた。ついで重合性のないペンテン—1, 4—メチルペンテン—1の挿入について調べたところ第2級金属アルキルの生成が明らかにされ、この場合にも温度が高くなってイソタクト重合が起るようになると第1級金属アルキルが生成するようになることを認め、以上の結果からプロピレンのシンジオタクト重合では第2級金属アルキルが反応中間体と考えられること、プロピレンの逐次挿入過程はきわめて速かであることなどを明らかにしている。

第5章では第1周期遷移金属塩— $Al(C_2H_5)_3$ 系触媒の金属—エチル結合に α -オレフィンの挿入が起るかどうかを検討したところ、挿入物の生成は認められなかったが二重結合の異性化が起ることが明らかに

され、鉄、コバルト、ニッケルなどの塩化物あるいはアセチルアセトナートと $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ との系にオレフィンを反応させたときは相当する飽和炭化水素の生成が認められた。これは異性化の活性点が金属—H 結合であることを示すものと考えられ、パラフィンの生成は金属—H 結合へのオレフィンの挿入によって生じた金属アルキルのアルコール分解によるとすれば満足に説明できるものである。内部オレフィンとしてはトランス異性体の生成量が大きい、トリフェニルホスフィンなどの添加によってシス体の生成量が增大することも明らかにされている。

第6章は $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系とイソプレンの反応を扱ったものである。イソプレンが1,4位で挿入して生じる金属アルケニルの生成量が Al/Ti モル比1.2付近で極小を示し、このモル比でシス—1.4 重合速度が最大となる事実と合せ考えてこの金属アルケニルがシス—1.4 重合の中間体と考えられることを明らかにしている。3,4位にて挿入が起って生じた第2級金属アルケニルについては、このものが反応温度が高くなると第1級金属アルケニルに異性化してシス—1.4重合の中間体となるものと推定され、さらに3,4重合の中間体の存在も明らかにしている。次にこの触媒系でイソプレンとの共重合の可能なエチレン、スチレンなどのオレフィンがこれらの金属アルケニルと反応することを示し、イソプレン重合もまた配位アニオン機構にて進むものと結論している。

第7章および第8章は Ziegler-Natta 触媒によるアセチレン類の高重合および環状三量化反応について検討し、あわせて触媒活性種に関する ESR を用いて得た新しい知見について述べている。Natta 触媒 ($\text{TiCl}_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{3-n}$) では $n=1$ または3のときに高重合が主として起り、 $n=2$ のときに選択的環状三量化が起ることを示し、Ziegler 触媒ではいずれのエチルアルミニウム化合物を用いても環状三量化が主であったが、 $n=3$ の場合にはわずかに高重合を伴うことを認めている。また $\text{TiCl}_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ の場合にはアセチレンとメチルアセチレンの環状三量化が起ることが明らかにされている。

次に著者は環状三量化反応と高重合反応の差異を ESR スペクトルを用いて研究し、 Ti^{3+} にアセチレンが配位した吸収が認められることを示し、この吸収がアセチレンの環状三量化の活性中心の錯体構造に由来するものであることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

Ziegler-Natta 触媒によるオレフィン重合の反応機構については反応速度論、触媒論など各方向からきわめて多くの研究が行なわれてきている。本研究はとくに触媒上の金属—アルキル結合へのオレフィン、ジオレフィンなどの挿入反応に着目して触媒の作用機構の解明を行なっているものであって、次に要約するような成果を得ている。

1) TiCl_3 または TiCl_4 とエチルアルミニウム化合物からなる触媒系において触媒上に金属—エチル結合が存在し、一般的にオレフィンはこの金属—エチル結合に挿入反応を行なって新しい金属—アルキル結合を生成するものであることを明らかにした。

2) Natta 触媒上の金属—エチル結合へのプロピレンの1分子および2分子挿入物の検討から第1級金属アルキルがイソタクト重合の中間体であることを示し、プロピレン以外のオレフィンについても検討を加えた。

3) $\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 触媒と α -オレフィンの反応においては第2級金属アルキルの生成が明らかにされ、このものがシンジオタクト重合の中間体と考えられることを明らかにするとともにプロプレンの逐次挿入過程がきわめて速であることを示した。

4) 鉄、コバルト、ニッケルなどの遷移金属塩と $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ からなる触媒系では金属-エチル結合へのオレフィンの挿入は起らないが、二重結合の異性化が容易に起り、金属-水素結合が異性化の触媒活性種と考えられることを示した。

5) $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 触媒とイソプレンの反応について研究し、挿入反応と重合反応との関係を明らかにし、各種挿入生成物の役割を明らかにした。

6) Ziegler-Natta 触媒におけるエチルアルミニウム化合物の種類とアセチレン類の鎖状高重合および環状三量化反応の関係を明らかにし、環状三量化における触媒活性種の ESR スペクトルについて研究した。

これを要するに本論文は配位アニオン重合における基本の反応である触媒上の金属-炭素結合へのオレフィンの挿入反応について系統的に研究を行ない、触媒活性種ならびに重合開始過程の解明を行なって立体特異性重合触媒の作用機構を明らかにしたものであって、ここに得られた成果は学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。

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。