

Title	ジエン重合の化学
Author(s)	菊池, 竜彦
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28685
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	菊池竜彦		
学位の種類	理学博士		
学位記番号	第 536 号		
学位授与の日付	昭和 39 年 3 月 26 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	ジエン重合の化学		
	(主査)	(副査)	
論文審査委員	教授 村橋 俊介	教授 中川 正澄	教授 萩原 信衛
		教授 谷 久也	教授 金子 武夫
		教授 広田 鋼蔵	

論 文 内 容 の 要 旨

本文目録

第 1 章 研究の目的と意義

第 2 章 金属カルボニル触媒によるブタジエンの立体規則性重合, その 1, 開始機構と遷移金属触媒の性質について

第 3 章 金属カルボニル触媒によるブタジエンの立体規則性重合, その 2, 配位触媒の金属の原子価と配位子の性質について

第 4 章 金属カルボニルアリーン錯化合物によるブタジエンの立体規則性重合

第 5 章 Co(II) 錯化合物 $-\text{Et}_3\text{Al}-\text{AlCl}_3$ 三成分触媒系によるブタジエンの立体規則性重合

第 6 章 金属カルボニル触媒系に関するスペクトル研究

第 7 章 総 括

要 旨

本論文は、第 8 族遷移金属錯化合物を触媒の一成分とするブタジエンの立体規則性重合における、錯触媒の性質ならびに構造と、それらの接触作用、あるいは立体規則性との関連についての知見を得る目的で、組織的に実施された一連の研究をまとめたものである。

まず初めに 0 価の遷移金属錯化合物として金属カルボニル類 ($\text{Ni}(\text{CO})_4$ (I), $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ (II), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (III)) が用いられた。これらの錯化合物単独では重合活性が認められないことから種々の共触媒を求め、金属ハロゲン化物または第 2 族、第 3 族の有機金属化合物との組み合わせが重合活性を示すことがわかったので、アルミニウム化合物 (Et_3Al (IV), Et_2AlCl (V), EtAlCl_2 (VI), AlBr_3 (VII), AlCl_3 (VIII)) との組み合わせについて、重合実験、触媒成分の反応のガソメトリー、紫外、可視、赤外スペクトル測定を実施した。

まず上記金属カルボニルと IV との組み合わせでは、ベンゼンまたはヘキサン中では高重合活性が認めら

れず、オリゴメリゼーションの接触作用を示すことが見出された(参考論文)。たとえば II-IV の系(A)では鎖状二量体, 3-メチルー1, 4, 6-ヘプタトリエン(MHT)が得られる。

一方, I, II, III と V, VI, VII の各組み合わせは高重合活性を示すので, 予備実験の立場から II-V の系(B)につき触媒の添加順序, 熟成条件, 水分の影響(重合系への添加, または II と H₂O の base reaction など)につき調べた。

また, あらかじめ合成されたジエン錯化合物 [Co(CO)₂C₄H₆]₂(IX) を用いた重合データなどとの比較から, 開始機構ならびに遷移金属触媒の性質について下記の知見を得ることができた。

- (1) 重合開始反応はブタジエン(以下 BD と略す)のコバルトへの π-配位でおこる。
- (2) 活性点濃度はコバルト濃度に比例すると考えられる。
- (3) 未熟成の系(B)を用いる際の長い誘導期間は, この系で生成する錯化合物が比較的安定で CO 配位子が除去されにくいいため BD の配位が容易におこらないことによる。熟成した(B)では CO 配位子が追出され, 誘導期間が短縮され, さらに IX を用いるときは, 誘導期間はほとんどなくなる。すなわち, BD の配位にはコバルトの CO 配位子ができるだけ除去されることがのぞましい。
- (4) 金属カルボニルの CO 配位子を除去する容易さはアルミニウム化合物について Et₃Al > Et₂AlCl > EtAlCl₂ > AlBr₃ 順に小となる。
- (5) 高重合活性種には Co⁺ が含まれるが, あるいは Co⁰ であっても, その正荷電を増加させるような配位子場が存在すればよい。これに対し, 低重合活性種は Co^{0~-1} を含み, かつ弱い配位子場を形成する反応系でなければならない。

つぎに, 各遷移金属の活性の順序を調べるために I, II, III と V, VI, VII との各組合せにつき重合を試みた。しかし, 各金属カルボニルの活性は各アルミニウム化合物との組合せでそれぞれ異なり, かつ最大活性を与える Al/M 比(M は遷移金属)は特定のアルミニウム化合物に対し遷移金属の種類によって異なるのでかんたんな結論は下せないことが判った。

重合データから下記のことわかった。

- (6) 遷移金属カルボニルを一定にしてアルミニウム化合物を変えると, アルミニウム化合物のルイス酸性の増加とともに重合活性は増加する。ただし VII と組合わせる未熟成系では純カチオン重合となる。
- (7) アルミニウム化合物のルイス酸性の増加とともに立体規則性は乱れてくる。
- (8) シス重合の割合の多い V, VI と組合わせた系では Al/M 比に最適比が存在する。
- (9) ジエン錯化合物の生成する条件, すなわち, I, II, III と BD とを熟成してからアルミニウム化合物と組合わせればそれぞれ特定のアルミニウム化合物の場合, 活性なシス-1, 4-重合が行なわれる。

たとえば

[II-BD]-VI(C), [III-BD]-VII(D) である。([] は熟成を表わす。)

つぎに Ni(CO)₄ の CO 配位子の一部または全部を他の配位子で置きかえた錯化合物の合成技術を確認し, Ni(CO)₂(PPh₃)₂ (X), Ni(PPh₃)₄ (XI), Ni(PCl₂Ph)₄ (XII) Ni(PCl₃)₄ (XIII) と IV, V, VI との組合せによる重合結果から, 高重合活性はアルミニウム化合物については



の順に増大し, また Ni⁰ 錯化合物については Ni(PCl₃)₄ ~ Ni(CO)₄ > Ni(PCl₂Ph)₄ > Ni(PPh₃)₄ > Ni(CO)₂

(PPh_3)₂ の順に減少することがあきらかとなり、このことから、遷移金属の見かけの原子価よりも中心金属の既存の配位子、およびあらたに配位する配位子（アルミニウム化合物も含まれる）の性質が重合活性に結びつくことがわかった。たとえば $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ はルイス酸性の小さい Et_3Al と組合わせてもシス-1.4 (89%) 高重合活性を示す。

そこでこれらの現象を配位子場理論、あるいは分子軌道法の言葉を借りて説明を試みた。すなわち、

(10) Ni の配位座の少くとも一つはこれらの配位子が留まっているであろう。

(11) 高重合にとっては 3d の非結合電子が電気陰性度の高い配位子による強い配位子により、触媒錯化合物の分子軌道のうち最低の反結合軌道に励起され、中間錯化合物を不安定 (labile) にするか、あるいは中心金属の正荷電を増加することにより遷移金属へのオレフィン、ジエン配位子を分極させる力を増すことになる。

ここで得られた仮説を適用することによりオリゴメリゼーションの接触作用を示す II-IV 系に VII または VIII 添加することにより高活性、高立体規則性を示す $\text{Co}^0\text{-EtAl-AlX}_3$ 三成分系が得られた。触媒添加順序、熟成条件、Xの種類などにつき調べたところ X が Cl の系 (E) と Br の系 (F) とでは、触媒調製条件 (添加順、溶媒の種類) で著しい差異があり、活性種の異なることがわかった。すなわち、アリー (Arene) コバルトカルボニル錯化合物 $[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{CO})_2]^\text{Br}$ (XIV) を合成して用いることにより、(F) の系では (XIV) が活性種の一成分なることを知ることができた。

つぎに上記三成分系において Co^0 を Co^II に変えることによりもっとも活性で高立体規則性 (Cis-1.4 >96%) を示し高重合度 ($[\eta]_{30^\circ}^{\text{toluene}} = 6 \sim 8$) のポリマーを生成する触媒系を得ることができた。

たとえば、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{AlCl}_3$ (G) である。この三成分系を既知の $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{Et}_2\text{AlCl}$ (H) と比較することにより、(G) では Al/Co 比が小さくてもなお高活性が保たれること。水分の影響を受けにくいことなどの特長があきらかとなり、また分子量測定、ガソメトリーなどから、 $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{AlCl}_3$ の生成物は依然二量体に近く、遊離の Et_3Al , AlCl_3 の存在することがわかった。 Et_3Al の存在は含ハロゲン有機アルミニウム化合物のアルキル交換を容易ならしめること、また AlCl_3 の存在は水分の影響を受けにくくする役割をもつことを推定した。

つぎにモノマーとしてシクロオクタジエン-1.5 (以下 COD と略す) を用いるモデル重合実験、Co または Ni の COD 錯化合物の合成実験、ならびに (H) の反応生成物への水素添加、加水分解などの結果から

(12) 活性種中の Co の原子価は Co^I であること。

(13) モノマーは Co へ配位すること。

(14) 過剰のアルキルアルミニウム化合物は生長過程で、コバルトへ配位しているポリマー鎖端へブタジエンが配位座で加わると直ちにそれを追い出す役割を果たしているであろうこと。

(15) 遷移金属のアルキル化ならびにそれに続く Co-R の開裂は重合開始に直接関係がないこと。などを示した。

つぎに、この三成分系 $\text{CoX}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{AlX}_3 \cdot \text{Et}_3\text{Al}$ の X または L を変えた重合実験ならびに可視スペクトル、また金属カルボニル-アルミニウム化合物系の赤外スペクトルにおける末端 CO の伸縮振動などを調べたことがら

(16) Al-Co 錯化合物の生成はアルミニウム化合物のハロゲンをもって行なわれること。

(17) 高重合活性にとっては、中心金属へ配位する配位子の電子供与一受容性が密接に関係し、中心金属を Co^1 の高酸化状態に保つことがのぞましい。換言すれば、電気陰性度の大きな配位子、溶媒、あるいはモノマーの存在により、中心金属のアルミニウム化合物による一方的不可逆還元のおこらないようにすることが、高重合活性の維持に必要であること。

などを明らかにした。

さて、ジエン重合の立体規則性の問題に関しては、従来二、三の仮説が提出されていていづれも、遷移金属へのモノマーの配位の形あるいは遷移金属の種類が立体規制の方向を決めるといわれてきたが、 σ -アリルコバルト錯化合物とアリルアルミニウム化合物を用いることにより Co でもトランス-1.4あるいは1.2重合を規制できることを見出し、さらに他の金属錯化合物（たとえば $Fe(CO)_3BD$ ）を用いた重合データなどから

(18) 立体規則性は遷移金属の種類のみによっては決まらないこと。

(19) Co の配位子、アルミニウム化合物の性質、構造なども立体規制因子として重要であること。などを指摘した。

終りに $Co_2(CO)_8$ を含む重合系の紫外、可視赤外スペクトル、電子スピン共鳴吸収スペクトルなどの測定結果、ならびにあらかじめ合成された π -アリル-ブタジエン錯化合物 $C_4H_7Co(CO)_3(XV)$ の紫外、可視、赤外スペクトルなどの比較考察から

(20) 重合系 (A) および (B) には Anti (シス) 型 π -アリル配位が含まれること。

(21) この π -アリル配位にもとづく吸収はモノマーのコバルトへの配位の形ではなく、重合鎖端の配位の形を示すものであること。

などを推定した。

論文の審査結果の要旨

菊池君の論文は第8族遷移金属錯化合物を触媒の一成分とするブタジエンの立体規則性重合に於ける錯触媒の性質ならびに構造とそれとの関連について詳しくしたもので第1～7章からなっている。

同君は先ず第1～2章で金属カルボニル触媒によるブタジエンの立体規則性重合につき検討し Ni, Co, Fe カルボニル (O 価) ではそれ自身では重合触媒能をもたないが、これに金属ハロゲン化合物、または Et_3Al , Et_2AlCl , $EtAlCl_2$ の如き有機金属化合物が加わる時重合能を持つようになり Et_3Al の組合せではオリゴメリゼーションを、また Et_2AlCl , $EtAlCl_2$ では高重合をおこす触媒となることを見出した。第3～4章ではこのような組合せで出来た金属錯塩触媒の中心金属の原子価状態、配位子に就いて研究し且つ生成したポリブタジエンの立体規則性について詳細にしている。この重合の開始は遷移金属（ここでは主としてコバルト）へのブタジエンの π 配位でおこり、触媒活性点濃度はコバルトに比例すること、活性触媒生成に必要な熟成は CO とブタジエン配位の交換のために必要であり、この難易は添加する有機金属化合物の性質によることが明らかにされた、また、別につくったジエン錯化合物 $[Co(CO)_2C_4H_6]_x$ の組合

せでは直ちに有効な触媒となり得ることを知った。また $\text{Ni}(\text{CO})_4$ のほか、種々の 0 価錯化合物 (例えば $\text{Ni}(\text{ph}_3)_4$) を用いて重合を研究し高重合にとっては遷移金属の原子価状態よりも配位子の電子含性度が大きく重合に関与することおよび出来た重合体の立体規則性に関しては遷移金属の種類のみならず、配位子、アルミニウム化合物の構造などが重要な決定因子になることを指摘した。第 5～7 章に於いては Co (II) 錯化合物 $-\text{Et}_3\text{Al}-\text{AlCl}_3$ 三成分に高度の立体規則性 (ミスー1.4-構造) を与える好適な重合触媒を見出しその特徴を明らかにした。また金属カルボニル触媒系に関する電子スペクトルの研究を行ない新知見を得ている。

以上同君の研究はジエン系化合物の重合の化学に多くの新知見を加えたもので、同君の参考論文を合せ考え理学博士の学位論文として十分の価値のあるものと認める。