物理化学的方法によるコンプレックス触媒の研究について

チグラー触媒が見出されてからすでに 13 年を経過している。この間数千に及ぶ化学者がこれに関する研究に参加し、多くの報告がなされたが、いまだにその構造や作用機作が明確でない。これらの研究の多くは種々のオレフィンモノマーについて重合条件の収率、分子量に及ぼす影響、動力学的研究、添加物の影響などであり、これらについてはすでに多くの解説が行なわれている。

本総説は多くの近代的物理的手段を用いた分析機器を駆使し、触媒の構造を別の面から解析しようとする研究についての解説であり、この触媒に携わるもののみならず、これから研究を始めるもの、他の領域の専門家にとっても貴重な参考資料を与えるものである。

山 崎 升* A. B. Deshpande**

1. はじめに

物理化学的手法を用いてのチグラー型触媒の研究¹⁾は重合反応の研究に比較して非常に少ない。チグラー型触媒の重要性が増加するにつれて、触媒コンプレックスの構造決定の必要性が強く要請されたが、触媒系が不均一であり、また水分・酸素に対して非常に敏感のためこの方面の研究の発展が遅れている。しかし、 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlR}_3$ (Cp: シクロペンタジエニル基)、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlR}_3$ 系のような均一系触媒は、水分・酸素に対して敏感ではあるが、取り扱いやすいためいろいろな人により研究されている。これらの研究に際しては、主としてコンプレックス粒子の大きさ、遷移金属やコンプレックスの結晶の性状、コンプレックスのイオン性、コンプレックスのさまざまな置換基の種類、また金属-炭素結合が触媒活性と関連して注目されている。ただし均一触媒系は α -オレフィンの立体規則性ポリマーを生成しないため、一般に触媒系の不均一性がポリマーの立体規則性に大きな影響を及ぼしていると考えられている²⁾。Natta³⁾をはじめ多くの人により、 TiCl_3 は、 α 、 β 、 γ の三つの異なった結晶形として存在することが指摘されている。プロピレンの重合で、立体規則性のよいポリマーを与える α 、 γ 型は、六方晶系の結晶であり、規則性のよくないポリマーを生成する β 型は線状の結晶である。コンプレックス触媒粒子の大きさは、重合反応中に変化するため、さほ

ど重要ではない⁴⁾。

このような観点から、触媒コンプレックスの化学的性質を知ることは反応機構を解明するうえにたいへん重要である。長い間、生長反応に、遷移金属と Al のどちらの金属が関与しているかということは明らかにされなかった。したがってそれらの問題を解決するために、どのように物理化学的手段が用いられてきたかを知るとは興味深いことである。

2. 遷移金属の原子価

触媒コンプレックスの構造を知るには、まずそれを構成する遷移金属の原子価状態を知ることが大切で、これによりコンプレックス中の金属の役割がある程度推定できる。一般に Ti が 4 価で存在するときは系は均一となり、3 または 2 価のときは不均一となることはよく知られている。一方 V は、 $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_3$ 系⁵⁾以外は均一、不均一いずれの系においても 2 価であることが観察され、電位差滴定⁶⁾やポーラログラフ⁷⁾により決定されている ($\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_3$ 系は 3 価)。Cr(acac)₃-AlEt₃ 系 (acac: アセチルアセトン) の場合には、Cr はゼロ価まで還元されることが電導度滴定⁸⁾や受磁率の測定 (第 1 図) によって推定されている。当研究室においては、発生ガスをガスクロマトグラフィ⁹⁾により定量して、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEtCl}_2$ 系における活性種の Ti は 4 価であることを推定している。最近不均一触媒について IR¹⁰⁾および ESR¹¹⁾の研究が行なわれ、Ti と V の原子価が調べられたが、これらの実験では触媒系の原子価と活性との間にはほとんど関係は認められていない。

触媒系は、生長反応に関与する金属-炭素結合を有する

* Noboru YAMAZAKI 東京工業大学助教授・工博

** Participant of Colombo-plan under Overseas, Technical Cooperation Agency from National Chemical Laboratory, Poona, India.

A Survey of Studies on the Complex Catalyst by Means of Physico-chemical Method

第1図 $\text{Cr}(\text{acac})_3 \cdot \text{AlEt}_3$ の反応により得られるコンプレックス

複核（または多核）コンプレックスと考えられるため、触媒コンプレックスの構造を説明するためには遷移金属のみの原子価の評価だけでは十分でない。またアミンや CCl_4 などの触媒系への添加物は、生成ポリマーのみならず触媒コンプレックスの性質をも変化させる¹²⁾。そのような場合には、コンプレックス上の置換基、M-C 結合、また添加物による触媒コンプレックスの構造の変化などを調べる必要がある。

3. X 線回折

Natta¹³⁾ が最初に X 線回折法により $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlR}_3$ 系の構造を明らかにした。青色のコンプレックスとして単離された $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlEt}_2$ を単結晶として検討した。この結果、コンプレックスのモデルを次のように考えている。この構造では Ti と Al はともに四面体配位で、両者は Cl 橋かけによって結合されている(第2図)。

4. 電子スペクトル

この触媒系の触媒成分の反応によって生成されるさまざまなコンプレックスは、さらに電子スペクトル(UV)¹⁴⁾によって調べられた。 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{AlCl}$ (I), Cp_2Et

研究室の (Deshpande (左), 山崎 (右) 両氏

山崎 升氏は昭和 20 年東京工業大学応用化学科を卒業され、ひきつづいて同学資源化学研究所、および工学部高分子工学科にてゴムの加硫機構、チグラ触媒による重合および共重合、電解重合に関して研究されている。著書に「ステレオパー」(日刊工業新聞)、「触媒反応(3)-触媒工学講座 8-」(地人書館)、「イオン重合-高分子工学講座 1-」(地人書館)などがある。ご趣味は美術鑑賞、ゴルフ。

A.B. Deshpande 氏は、1955 年インド Poona 大学卒業後、Poona の国立化学研究所に入り、同所で 1964 年 Ph.D. を得て、研究員 (Senior Research Assistant) となられ、1966 年 5 月からコロポランによる技術研修員として東京工業大学高分子工学科山崎研究室に派遣され、現在チグラ触媒の構造について研究中である。

第2図 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ の構造

$\text{TiCl} \cdot \text{EtAlCl}_2$ (II), $\text{Cp}_2\text{TiCl} \cdot \text{EtAlCl}_2$ (III) の三つのコンプレックスが反応生成物として検出され、反応は次のように進行すると示されている。

515 mμ における最大吸収の変化により Cp_2TiCl_2 の量変化を知り、反応機構を説明している。これらの研究から Breslow¹⁵⁾ は Ti-C 結合で生長反応が起きることを強調している。

エチレンの Ti-C 結合への挿入については、L.P. Stepovik¹⁵⁾ により UV の吸収によって示されたが、彼は異なった考え方を示している。するわち、 Cp_2TiCl_2 と AlMe_2Cl の反応によって次のようなコンプレックスを想定した。

最終段階

中間段階

ここで、式 $\textcircled{A}$ において AlMe_2Cl のかわりに $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ を用いると、やはり $\textcircled{B}$ のようなコンプレックスが生成するであろう。

ここで、 $\textcircled{A}$ 、 $\textcircled{B}'$ 、 $\textcircled{C}$ に対してそれぞれ吸収曲線が求められている。610, 660, 720 mμ の吸収は、 $\textcircled{B}'$ と $\textcircled{C}$ に起因する。これらの吸収の速度論的研究を行なうと、重合速度は $\textcircled{A}$ の濃度の 1/2 乗、およびエチレンの濃度に

第3図 $\text{Cr}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ コンプレックスの UV および可視スペクトル

依存することが認められた。この事実は、610, 660 $\text{m}\mu$ の ⑥' の吸収は中間体のコンプレックス ⑥ のものと同一であることを示す。このように、これらの結果は、Ti-C 結合にエチレンが挿入され、中間体 ⑥ を形成するという考え方に直接の証明を与えている。

$\text{Cr}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 系もまた $\text{Al/Cr}=1\sim150$ について研究され(第3図)¹⁸⁾、三つの最も妥当と思われる分子構造に相当する、三つの異なる吸収スペクトルが観察された。一つは $\text{Al/Cr}=3$ のとき、三つの酸素原子に配位結合した三つの AlEt_3 をもち、Cr の原子価はゼロ、一つはそれぞれの Cr 原子あたり6個の AlEt_3 をもち、最後のものはさらに複離で、多くの AlEt_3 を含むことが認められた。 $\text{Al/Cr}=1\sim3$ の範囲では、UV 領域で最大吸収の急速な減少がみられるが、反対に $\text{Al/Cr}=3\sim10$ においては、可視領域よりも UV 領域の吸収の方が強い。曲線はすべての Al/Cr において 3350Å で交差する。

さらに、 AlEt_3 , AlEt_2Cl , AlEt_2Br の四塩化炭素溶液に TiCl_4 を添加すると可溶性触媒コンプレックスが形成されることが認められた¹⁷⁾。ただし AlEt_3 系においては、はじめ触媒コンプレックスは沈殿し、後溶液に溶解する。 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ または $\text{-AlEt}_2\text{Br}$ 系の UV の研究では、285 $\text{m}\mu$ の TiCl_4 の吸収は現われなくて、新たに 275, 230 $\text{m}\mu$ に吸収を示し、これらはそれぞれコンプレックス, TiCl_3Et に帰属された(第4図)。これらの事実により反応機構が次のように示されている。

5. 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトル (IR) は均一系のみならず、不均一系についても触媒コンプレックスの構造解明のために広く用いられてきた。

$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlEt}_3$ または $\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ ¹⁹⁾ 系のスペクトルは、700~1200 cm^{-1} の領域についてはそれぞれの反応物のスペクトルに同じであるが、Ti 化合物の 820 cm^{-1} は 810~812 cm^{-1} にシフトしている。 AlEt_2Cl 系の場合

1: 180 min, 2: 25 min, 3: 5 min, 以上 1~3 は混合後の時間, 4: $\epsilon\text{Ti} + \epsilon\text{Al}$ (計算値)

第4図 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}(2.5 \text{ モル}) + \text{TiCl}_4 (0.7 \text{ モル})$ 混合物の吸収スペクトル (四塩化炭素中)

—: $\text{Ti/Al}=1/1$, ...: $\text{Ti/Al}=1/2$

第5図 $\text{TiCl}_4\text{-Al}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2$ 反応における溶液の IR スペクトル

第6図 $[(\text{CH}_3)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4]$ 反応混合物の IR スペクトル

は、640~650 と 550 cm^{-1} に吸収を示さない。これら二つの吸収は、後に末端エチル基の $\text{Al} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{smallmatrix}$ 伸縮振動に帰属されている¹⁹⁾。Groenewege²⁰⁾は不活性溶媒中で $\text{TiCl}_4\text{-Al}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$ 系の触媒コンプレックスの構造を徹底的に研究し、次の(6)式のような4成分の平衡関係を確立した。

スペクトルには、675, 540, 459 cm^{-1} の新しい吸収が現われ、 $\text{Al/Ti}=1$ から2に変化しても吸収強度は変わらず、これによりこれらの吸収は TiMeCl_3 と $\text{Al}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ に帰属された。540 cm^{-1} の吸収は Ti-C 結合に帰属されている(第5図)。各吸収をそれぞれ(6)式の4成分に帰属できるからコンプレックスは形成されていないと結論している。 $\text{TiCl}_4\text{-AlMe}_3$ 系, $\text{TiCl}_4\text{-ZnMe}_2$ 系については、気相において 1500~300 cm^{-1} の領域で、種々の比について研究された²¹⁾。 TiCl_4 の濃度を変化させ、さ

らに Al/Ti を変えると 1380 cm^{-1} の吸収強度が変化することから、 $\text{TiCl}_n\text{Me}_{4-n}$ のスペクトルと比較して、この吸収を Ti-Me 結合に帰属している(第6図)。 TiCl_4 、 TiMeCl_3 に対する AlMe_3 、 AlMe_2Cl 、 AlMeCl_2 のアルキル化力から考えて、これらの系の活性種は Ti-C 結合でなければならぬと述べている。しかし、活性種が Ti-C 結合であるという証拠は得られても、Al、Zn いずれの系においてもコンプレックス形成は確かめられなかった。 TiCl_4 - AlEt_3 系のコンプレックス形成反応を明らかにするため、 TiCl_4 と PrOH との反応が IR によって研究された²²⁾。 $\text{PrOH}/\text{TiCl}_4=1$ のとき、 2750 cm^{-1} に HCl 伸縮振動が認められ、 1070 、 1100 cm^{-1} は Ti-O-C 結合に帰属された。 $\text{PrOH}/\text{TiCl}_4=3$ のとき、水素結合の伸縮振動と思われる吸収が 3530 、 3330 cm^{-1} に現われる。分子内水素結合は高分解能分光器によって確かめられたが、 3560 cm^{-1} の吸収は $\text{PrOH}/\text{TiCl}_4=1$ または 3 において、ごく薄い溶液にても影響を受けていない。もう一つの分子内水素結合は 3220 cm^{-1} に認められたが、分子間水素結合の 3365 cm^{-1} の吸収は低濃度溶液においては現われなかった。 AlEt_3 存在下では、分子間水素結合、すなわち HCl - PrOH の会合の 3365 cm^{-1} の吸収は現われなくて、 3220 cm^{-1} に吸収を示す。この事実は、(7) 式の反応で生成された HCl が AlEt_3 によってつぶされていることを示す。

$\text{PrOH}/\text{TiCl}_4=1$ においては重合反応が起こり、 $\text{PrOH}/\text{TiCl}_4=3$ では起こらないが、これは Ti の d-軌道が PrOH によって占められるためである。

Rodriguez ら^{10), 23), 25)} はつい最近、溶媒非存在下で、 MeTiCl_3 系、 TiX_3 - AlR_3 系について、電子顕微鏡による研究とともに一連の IR による研究を報告している。触媒系と個々の触媒成分については特製セルを用いて測定を行なっている。ことに TiCl_3 - AlMe_3 、 TiCl_3 - AlMe_2Cl 、 TiCl_3 - $\text{Al}(\text{CD}_3)_3$ 、 TiCl_3 - $\text{Al}(\text{CD}_3)_2\text{Cl}$ 、 TiMeCl_3 、 TiCD_3Cl_3 系について研究している。ほとんどすべての吸収は AlMe_2Cl 、 AlMe_3 の吸収に類似している。水素を含む Al 化合物の触媒系は、 14.10μ に最大吸収を示すが重水素を含む系は 14.75μ に現われる。 14.10μ の吸収は、 AlMe_3 、 AlMe_2Cl の 14.30μ に、また 14.75μ の吸収は $\text{Al}(\text{CD}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CD}_3)_2\text{Cl}$ の 14.78μ に同等である。ことに TiCl_3 - AlMe_3 系における CH_3/CD_3 の交換反応は [過剰の $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 存在下における TiCl_3 - $\text{Al}(\text{CD}_3)_3$ 系の反応]、 CD_3 の 10.65μ の吸収強度の減少と CH_3 の 8.3μ の吸収の出現により観察された。同様に 14.75μ の $\text{Al}-\text{CD}_3$ の吸収は $\text{Al}-\text{CH}_3$ の 14.30μ に変化した。これは明らかに、Al でなく、アルキルの交換反応が起こりうることを示している。Ti-C

第1表 TiCl_3CH_3 中の不純物²³⁾

不 純 物 (%)			
	TiCl_4	TiCl_3CH_3 1 回目	TiCl_3CH_3 2 回目
Zn	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$
B, Mg	$< 10^{-3}$	$< 10^{-2}$	$< 10^{-3}$
Si, Ca	$< 10^{-3}$	$< 10^{-2}$	$< 10^{-3}$
Fe	$< 10^{-3}$	$< 10^{-2}$	$< 10^{-3}$
Al	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
Ca	$< 5 \times 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 5 \times 10^{-3}$
そ の 他	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$

と橋かけ型のメチル基の吸収は認められず、全体として AlMe_2Cl のスペクトルに類似している。これらの事実より表面生成物の Al-アルキル部分の構造を、末端メチル基をもった次のような形で示している。

他の事実、すなわち化学量論的考察や CH_3/CD_3 交換反応により、全体のコンプレックスの構造が次のように示されている。

D_2O による MeTiCl_3 とポリマーの分解生成物はそれぞれ 4.56 、 4.8μ に吸収があり、これらは分解時にポリマーに結合された CH_2D の C-D 伸縮振動を示す(すなわち一つの重水素原子は一つの活性点につく)。この結果は、触媒系に存在する他の不純物より高濃度で存在する T-C 結合が活性点であるという考えに一致する(第1表)。さらに、エチレン分子は最初に Ti^{4+} -C 結合に挿入されるが、 Ti^{4+} 上では重合は起こらないということを考えている。この場合、 $\text{TiCl}_3\text{CD}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{TiCl}_3\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{D}_4$ の反応生成物は、次のような反応機構により生成され、中間の不安定な Ti-アルキル化合物は β -水素をもっている。

IR スペクトルにより、炭化水素はそれぞれの系において、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CD}_3$ 、 $\text{CD}_2=\text{CD}-\text{CH}_3$ として検出された。

重合の活性種は次のように Ti-アルキル化合物の分解で生成されることが予想されている。

この TiCl_2R が重合に関与しているが、根拠は、 TiCl_3CH_3 を H_2 を用い、放電下で還元することによって得られる。生成物は C_2D_4 の重合の活性種であり、 7.3μ に吸収を示すが、重合反応後のスペクトルではこの 7.3μ

—: (n-BuO)₄Ti + AlEt₃ (Al:Ti = 1.5:1)
 ---: (n-BuO)₄Ti, ———: AlEt₃

第7図 触媒成分の IR スペクトル

第2表 IR による Ti-C 結合の検討

触 媒 系	実験条件	吸収 (cm ⁻¹)	結 合
1) TiCl ₄ -Al(CH ₃) ₂ Cl ²⁰⁾	n-ヘプタン中	540	Ti-C
2) TiCl ₄ -Al(CH ₃) ₃ ²¹⁾	ガス状	462, 427	
3) CH ₃ TiCl ₃ ²³⁾	乾燥状態	533	
4) TiCl ₄ -Al(CH ₃) ₃ ²³⁾	乾燥状態	なし	
5) Ti(OBu) ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃ ²⁴⁾	ヘキサン中	640	

の吸収強度が減少し、新しく 10.14 μ に吸収が現われる。この 10.14 μ の新しい吸収は Ti-C-C 伸縮振動に帰属されている。この二つの吸収は次の反応式に矛盾しない。

最近竹田ら²⁴⁾は、Ti(OBu)₄-AlEt₃ 系の IR 測定を行っている。これによると、Ti-O-C と Al-O-C はそれぞれ 1120, 1043 cm⁻¹ に吸収を示し、Al/Ti の増加に伴い 1120 cm⁻¹ の吸収強度は減少し、一方 1043 cm⁻¹ は増大する。しかし KBr 領域においては、AlEt₃ の五つ、Ti(OBu)₄ の四つの吸収のかわりにただ一つ 640 cm⁻¹ に吸収が現われるのみであるが、この 640 cm⁻¹ の吸収は Al-C, Ti-C, もしくは金属-酸素結合によるものであろう(第7図)。

これらすべての研究において Ti-C 結合は異なった吸収帯を示すが、第2表に示すように、すべて触媒系もまた実験条件も異なっているためであろう。

6. 電子顕微鏡

Rodriguez ら²⁵⁾ は IR 的研究に加えて、カーボンレプリカにより、触媒各成分、触媒系および重合下の触媒系について電子顕微鏡による研究も行なっている。この研究によれば、TiCl₃ は触媒コンプレックス形成に関与し、活性中心は触媒コンプレックスの表面生成物に存在することが示されている。001 面の外層は、IR や化学量論的に Ti₂Cl₅-AlR₂ の構造をもつと考えられる。これは一つの典型的な 2 金属間に橋かけ構造をもつ化合物であり、完全に配位され、影響を受けにくいような Ti 原子の並んだ 001 面上に存在する。そのため 001 面には活性中心が存在しない。ポリマーは側面上に点のように形成されることから、活性中心は結晶の側面上に位置してい

る。著者らはさらに、Natta の仮定による 2 金属原子コンプレックスが側面と 001 面の縁上で形成され、その Ti 原子が重合に有効であると説明している。ポリマーがある限られた点上で生成していることから、側面の表面上の Ti 原子のほんのわずかの部分が Al-アルキルと反応して有効な活性中心を形成していると思われる。活性中心の少ない原因は、Cl の欠けたところに AlMe₂Cl, AlMeCl₂ などの反応生成物が付加されて占められているためである。活性中心は次のように AlMe₂Cl でふさがれているのであろう。

R': Cl 原子またはアルキル

Cl': Cl の欠陥の場所

それゆえ Al 金属も Cl 原子に完全にとり囲まれているため普通の状態では重合の活性中心になりえない。著者らの意見として、単一金属による重合と複核金属による重合反応は同時に起こりうると述べている。

7. 電子スピン共鳴吸収スペクトル

チグラ触媒は遷移金属を含むコンプレックスであることから、構造解明のため、その酸化状態とともに電子構成をも考察しなければならない。この点については、電子スピン共鳴吸収スペクトル (ESR) は多大の役割を果たすが、さまざまな系に関する研究報告があるにもかかわらず、触媒系が扱いにくい点、肝心の不明りょうな点について十分な手がかりは得られていない。

Adema らは、TiCl₄-AlEtCl₂²⁶⁾, TiCl₄-AlEt₂Cl²⁷⁾ 系の ESR を測定している。TiCl₄-AlEtCl₂ 系の場合、不対電子の濃度の時間的変化から、S₁ と S₂ の二つの型の粒子を検出し、S₁ の濃度の方が S₂ よりも大きく、しかも S₁ の生成速度は (AlEtCl₂)^{3/2} · (TiCl₄)^{1/2} に比例することを認めた。さらに不対電子の濃度の Al/Ti と温度への依存性も論じている。AlEt₂Cl 系では添加物の存在下では、酸素化合物 (H₂O, アルコール, O₂) が等量以上存在すると不対電子は生成されなかった。これはコンプレックス結合の安定性に帰せられる。同様に、CBr₄ を加えると不対電子の数が漸近的に減少する。そこでコンプレックスの構造は次のようであろう。

S₁, S₂ はそれぞれ TiCl₃(AlCl₂R)₂, TiCl₃AlCl₂R の構

第3表 触媒コンプレックス中の g 値
とハロゲン原子の数

化 合 物	g 値	Tiに結合 するハロ ゲンの数
$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)_3$	1.976	1
〃 $+ Al(C_2H_5)_2Cl$	1.975 ^{31), 32)}	1
〃 $+ Al(C_2H_5)Cl_2$	1.974 ^{31), 32)}	1
〃 $+ Al(i-Bu)_3$	1.976, 1.985 ³⁴⁾	1
$(C_5H_5)_2TiBr_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$	1.975 ³¹⁾	1
$(C_5H_5)_2TiI_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$	1.975 ³¹⁾	1
$(C_5H_5)_2TiCl$	1.980 ³⁶⁾	1
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	1.975 ³⁶⁾	2
$TiCl_2^{30)}$	1.948	2
$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$	1.925	3
$TiCl_4 + Al(C_2H_5)Cl_2$	1.925, 1.933	3
$TiCl_3^{30)}$	1.916	3
$TiBr_3^{30)}$	1.925	3

第8図 $[(C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_2]$ の ESR
スペクトル

造をもつ分子コンプレックス、イオンコンプレックス、
もしくはラジカルにより形成されると推定されている。

Shilov²⁸⁾ も $TiCl_4-AlEt_3$, $TiCl_4-AlBu_3$ 系の不均
一系について室温および液体空気の中で研究を行なっ
ている。 $AlEt_3$ 系においては低温においてのみ $g=2$ の
シグナルが得られたが、これはラジカルの生成を示す。
最近慶伊²⁹⁾の報告によると、 $TiCl_4$ または $TiCl_3-AlEt_3$ 、 $-AlEt_2Cl$ 系においては、いずれの系も $g=1.972$
の値を得たが、固相においては $g=1.96$ が得られた。こ
の $g=1.96$ の値は $TiCl_3$ 表面によるものであり、 $g=$
 1.972 は $TiCl_4$ と $AlEt_3$ の反応生成物によると帰属さ
れている。

$Cp_2TiCl_2-AlR_3$ 系については、Shilov³⁰⁾, Maki³¹⁾,
Zefirova³²⁾, Bartelink³³⁾, Allen³⁴⁾ らによって徹底的に
行なわれている。これらの各々の研究において、 $g=1.96$,
 1.97 の値は皆よく一致している。しかし実験条件の違い
により、Maki らは超微細構造を得られなかったが、
Zefirova らは Al/Ti の大きいときにこれを得ている。
Bartelink らは不対電子が Ti^{3+} と結合していると解釈
して複雑な超微細構造から(第8図), $Cp_2TiClAlMe_2Cl$,
 $Cp_2TiClAlMeCl_2$, $Cp_2TiClAlCl_3$ の構造を推定してい
る。第3表で、 g 値は Cl の数の増加に伴って減少し、
 X 線回折法によって求められた構造が最も妥当なもの
の一つであることを示していることがわかる。

もう一つの興味ある触媒 $Ti(OBu)_4-AlR_3$ 系は、T. S.

第9図 $Ti(OBu)_4$ と $AlEt_3$ の反応の生
成物の ESR スペクトル

Dzhabiev ら³⁷⁾, Angelescu ら³⁸⁾ によって研究された。
Dzhabiev らは等分離の 11 成分より成る超微細構造を
 $Al/Ti=2$ のとき認め、 $g=1.957$ を得ている(第9図)。
この g 値は他の触媒系と同じ領域の値である。この事実
より、コンプレックスに2個の Al 核が介在しており、
次の構造が Ti^{3+} を含む触媒コンプレックスに帰属され
ている。

同様な構造は Angelescu らによっても示されている。

Angelescu らはさらに $Ti(OBu)_4-AlEt_2Cl$ 系につい
ても ESR 測定を行ない³⁹⁾, 二つの成分の間に強い相互
作用が起こっていることを示した。そのスペクトルは
 $Al/Ti=1$ のときに得られる doublet に重なって、 Al/Ti
 $=100$ のときに $g=1.93$ の値をもつ六つの構造線によ
って現わされる。この六つの構造線は、不対電子と Al^{27}
核の相互作用を示しているものと思われる。またヘプタ
ン中での幅広い吸収線は、 Ti^{3+} イオンが超微細結晶状態
で存在するときのスペクトルに似ていた。この系の特徴
的なことは、 $Al/Ti=1$ のとき、 CCl_4 存在下ではシグナ
ルは得られないということである。著者らは、触媒種が
 CCl_4 に溶解するためであろうと考えている。竹田²⁴⁾ら
はスチレン存在下で $Ti(t-OBu)_4-AlEt_3$ 系の ESR を測定
し $g=1.978, 1.962$ の二つの異なったシグナルを得てい
る。重合反応の進行に伴ってこれらの値の強度は前者は
減少し、後者が増大するが、 $Al/Ti=1.4\sim 3$ では 10 個
の吸収線が得られた。これらの研究より活性種は
 $(nBuO)_3TiEt$ と考えられている。

バナジウムの触媒コンプレックスについては Natta¹¹⁾,
S. V. Shulydin ら⁴⁰⁾ によって行なわれた。 VCl_4-AlEt_2Cl ,
 VCl_4-AlEt_2Cl -アニソール, $V(acac)_3-AlEt_2Cl$ 系のシ

第 10 図 VO(acac)₃-AlEt₂Cl のトルエン溶液の ESR スペクトル (Al/V=1)

グナルが, VCl₂ に似かよっていることより Natta は V の原子価を 2 価と考えている。Angelescu³⁸⁾ は VO(acac)₂-AlEt₂Cl 系は八つの構造線をもつスペクトル(第 10 図)を示すと報告している。Shulyndin らは VCl₄-AlEt₃ 系のベンゼン溶液において $g=1.992$ の値を得ている。510 Oe の範囲にわたって 8 本の等間隔の吸収線が現われるが、これは不対電子が V 核 ($I=1/2$) と相互作用をしているものである。さらに、それぞれの成分は 11~13 の吸収線をもつ明確な構造を示し、C₂H₅ を C₂D₅ に交換してもその吸収線は変わらない。これらの構造線は、四つの橋かけ型コンプレックスを形成している Cl 原子と V との相互作用によって現われるものと思われる。

最近、ESR による研究は Cr(acac)₃-AlEt₃ 系³⁹⁾にも及び、他の系と同じ領域の値 $g=1.987$ を得ている。超微細構造や、結合定数 2.7, 3.78 gauss が Cr(C₆H₆)₂⁺ や Cr(C₆H₅-C₆H₅)₂⁺ に似ていることなどにより、Al/Cr=10 のとき、この系のコンプレックスに対しサンドイッチ構造が考えられている。しかし Al/Cr=3 のときは G. Sartori, G. Costa ら⁸⁾ によって示された構造が支持されている。さらに Cr(acac)₃-AlEt₂Cl, Co(acac)₂-AlEt₂Cl 系について研究を行なっているが、これらの系は超微細構造を示さなかった。

以上述べたごとく、ESR はチグラ型触媒コンプレックスの構造を解明する上に非常に多大の貢献をすることが理解される。

第 11 図 Ti(OBu)₄-AlEt₃ 触媒における Al/Ti と比電導度との関係

第 4 表 V-化合物触媒による重合の速度と電導度との関係⁴⁴⁾

V-化合物	電 導 度 1/R _{max} (Ω · cm ⁻¹)	重 合 速 度 (g/l · hr)
VOCl(OC ₂ H ₅) ₂	18.8	63
VOCl ₂ (OC ₂ H ₅)	12.8	51.8
VO(OC ₂ H ₅) ₃	7.5	25.2
VO(O- <i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	5.7	35

8. 核磁気共鳴吸収スペクトル

核磁気共鳴吸収スペクトル (NMR) は ESR ほど触媒活性種の研究に用いられていない。唯一の有効なデータは V. F. Bystrov ら⁴¹⁾ によって行なわれた Cp₂TiCl₂-Me₂AlCl 系についての研究である。これは室温下にフェニルアセチレンの存在下で D₈置換トルエン溶液で行なわれた。フェニルアセチレン添加後 3 分間で Ti-CH₃ のピークは現われなくなる。これは Ti-C 結合へのモノマーの挿入に帰因する。なぜならば、新たに生成された TiCH=CMepH のすべてのプロトンの化学シフトは Ti-CH₃ のそれと異なるからである。他に、ブロードなもの以外のピークの強度は変化しない。同様な結果は Cp₂TiCl₂-AlMe₃ 系の場合にも認められる。

9. 電気伝導度

以上述べた結果でわかるように、ある系については電気伝導度測定によって触媒系のイオン性を調べることは有効なことである。Nicolescu ら^{42)a)} は伝導度測定によって、Ti(OBu)₄-AlEt₃ 系のイオン性と活性との関係を、さまざまな Al/Ti, 温度で調べ、両者のよい相関関係をj得ている。彼ら^{42)b)} はさらに最近 VO(acac)₂-AlEt₃, Cr(acac)₃-AlEt₃, Co(acac)₃-AlEt₃ 系によるアセチレンの重合において、最大活性を示す Al/M 比で伝導度と吸光度は極大値をとることを示し、コンプレックスは次のようなものであると推定している。

同様に、Shilov ら³⁷⁾ はトルエン中で Ti(OBu)₄-AlEt₃ 系の伝導度を測定している。比伝導度の値は、10⁻¹³ か

ら $10^{-6} \Omega \text{cm}^{-1}$ に増加している。さらに伝導度滴定により、伝導度は $\text{Al/Ti}=2$ まで Al/Ti とともに増大するが、それ以上ではもはや一定で変化しない(第 11 図)。これはさきに ESR で示された 2 倍の Al 原子がコンプレックスに存在する構造を支持している。

F. S. D'Yachkovsky ら⁴³⁾ は $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlMe}_2\text{Cl}$ 系をヘプタン-ベンゼン混合溶媒中で扱った。伝導度はベンゼンの割合の増加、すなわち溶媒の極性の増大とともに大きくなり、重合速度は伝導度に比例することが認められた。これはイオン機構の明らかな根拠として示される。著者らはさらに重合中にコンプレックスの電気透析を行ない、 Cp_2TiCl_2 と AlR_2Cl によって Ti を含む陽イオンが形成されることを示した。これらのイオンは電場の下に陰極に移動し重合を開始する。これにより、コンプレックス $\text{Cp}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{AlMeCl}_2$ は二つのイオンに解離し、これらは平衡関係にあることがわかる。

$\text{Cp}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{AlMeCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cp}_2\text{Ti}^+\text{Me} + [\text{ClAlMeCl}_2]^-$
このように、オレフィン AlMeCl_2 の存在下で $\text{Cp}_2\text{Ti}^+\text{Me}$ と反応し重合する。

R. D. Bushick ら⁴⁴⁾ はオルトバナジウムエステル-Al (iso-Bu)₃ 系の伝導度的挙動を報告している。伝導度は $\text{VOCl}(\text{OEt})_2 > \text{VOCl}_2(\text{OEt}) > \text{VO}(\text{Et})_3 > \text{VO}(\text{On-Bu})_3$ の順に減少し、最大値は $\text{Al/V}=4\sim 8$ で得られ、活性とイオン性との間によい相関関係が存在する。さらに $\text{TiCl}_4\text{-(AlEt}_2\text{Cl+AlEtCl}_2)$ 系においては重合速度、伝導度はベンゼン中の方がヘプタン中よりともに大きく、ベンゼン中の方がイオン性が強いことを示している。

$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlR}_3$ 系のコンプレックス形成の反応速度は伝導度および分極率により測定され⁴⁵⁾、 $\text{AlEt}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{AlEtCl}_2$ の順に小さくなることが示された。

当研究室でも $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ または -AlEtCl_2 系触媒の構造決定を、IR, ESR, 伝導度などの物理的手法を用いて研究しているが、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 系触媒は $\text{Al/Ti}=1$ のとき非常に大きな伝導性を示すが、 CCl_4 存在下では CCl_4 の増加に伴い減少してることが見出されている。さらにこの仕事は続行中である。

以上はなほだ不十分な総説であるが、さまざまな物理的手法による構造決定の研究がチグラ-型触媒コンプレックスの真の構造を解明する上に多大の貢献をしていることを知る一助ともなれば幸いである。

また、本文は初め英語で書かれたもので、翻訳に当っては修士学生日野征一君の労をわずらわした。ここに感謝の言葉を加える。

文 献

- 1) C. E. E., Bawn, A. Ledwith : *Quart. Rev.*, **1962**, 361

- 2) W. Cooper : *Progress In High Polymers*, **1**, (Robb & Peaker), 292, Heywood and Co. Ltd. (1961)
- 3) G. Natta, G. Mazzanti : *Tetrahedron*, **8**, 83 (1960)
- 4) G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti : *Angew. Chem.*, **69**, 213 (1957); *Makromol. Chem.*, **24**, 258 (1957)
- 5) L. C. Anand, A. B. Deshpande, S. L. Kapru : Preprint presented at International Macromolecular Symposium Tokyo-Kyoto No. 3. 1.06 I-116 (1966)
- 6) W. L. Carrick, W. T. Reichle, F. Pennella, J. J. Smith : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3887 (1960)
- 7) W. L. Carrick, A. G. Chasar, J. J. Smith : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5319 (1960)
- 8) G. Sartori, G. Gosta : *Z. Elektro. Chem.*, **63**, 105 (1959)
- 9) N. Yamazaki, K. Takeuchi, S. Kambara : presented at the 14 th symposium of Polymer Science at Kyoto (1965)
- 10) L. A. M. Rodriguez, H. M. Vanlooy : *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 1951 (1966)
- 11) G. Natta, A. Zambelli, G. Lanzi, I. Pasquon, E. R. Mognashi, A. L. Segre, P. Cantola : *Makromol. Chem.*, **81**, 161 (1965)
- 12) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti : *J. Polymer Sci.*, **51**, 387 (1961)
- 13) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi : *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 755 (1958)
- 14) W. P. Long, P. S. Breslow, : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1953 (1960)
- 15) L. P. Stepovik, A. K. Shilova, A. Ye Shilov : *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **148**, 122 (1963)
- 16) G. Sartori, E. Cervone, A. Furlani, I. Collamati : *Ric. Sci. Rend Sez.*, **A2**, 385 (1962)
- 17) D. Behar, H. Feichenfield : *J. Organometal. Chem.*, **4**, 278 (1965)
- 18) Yu. V. Kissin, E. V. Tolstykh, N. M. Chirkov : *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **145**, 104 (1962)
- 19) T. Onishi, T. Shimanouchi : *Spectrochimica Acta*, **20**, 325 (1964)
- 20) M. P. Groenewege : *Zeit. Physik. Chem.*, **18**, 147 (1958)
- 21) A. P. Grey, A. B. Callear, F. H. C. Edgecombe : *Can. J. Chem.*, **41**, 1511 (1963)
- 22) H. Marchessault, H. Chanzy, S. Hider, W. Bilgor, J. J. Hermans : *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3713

- (1965)
- 23) H. M. Vanlooy, L. A. M. Rodriguez, J. A. Gabant: *J. Polymer Soc.*, **4**, A-1, 1927 (1966)
 - 24) 竹田政民, 飯村一賀, 野沢靖夫, 久留正雄, 渡辺雅夫: 第 13 回高分子討論会 (東京), **II A07**, 121 (1964)
 - 25) L. A. M. Rodriguez, H. M. Vanlooy: *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 1971 (1966)
 - 26) E. H. Adema, H. J. M. Bartelink, J. Smidt: *J. Rec. Trav. Chim.*, **81**, 73 (1962)
 - 27) E. H. Adema, H. J. M. Bartelink, J. Smidt: *Rec. Trav. Chim.*, **80**, 173 (1961)
 - 28) A. E. Shilov, N. N. Bubnov: *Izvest. Akad. Nauk S S S R, Otdelkhim. Nauk*, 81 (1958)
 - 29) Y. Ono, T. Keii: *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 2441 (1966)
 - 30) A. E. Shilov, A. K. Zefirova, N. N. Tiknomirova: *Zhur. Fiz. Khim.*, **33**, 2113 (1959)
 - 31) A. H. Maki, E. W. Randall: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4109 (1960)
 - 32) A. K. Zefirova, N. N. Tikhomirova, A. E. Shilov: *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **132**, 1082 (1960)
 - 33) H. J. M. Bartelink, H. Bos, J. Smidt, C. H. Vrissen, E. H. Adema: *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 225 (1962)
 - 34) P. E. M. Allen, J. K. Brown, R. M. S. Obaid: *Trans. Faraday Soc.*, **85**, 1808 (1963)
 - 35) H. Nöth, J. Voitlander, M. Nussbaum: *Naturwiss.*, **47**, 57 (1960)
 - 36) P. D. Bartlett, B. Scidel: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 58 (1961)
 - 37) T. S. Dzhabiev, R. D. Sabirova, A. E. Shilov: *Kinetika I Kataliz*, **5**, 441 (1964)
 - 38) E. Angelescu, C. Nicolau, Z. Simon: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3910 (1966)
 - 39) C. Nicolau, E. Angelescu: *Revue Roumaine Chim.*, **10**, 27 (1965)
 - 40) S. V. Shulyndin, N. N. Tikhomirova, A. E. Shilov, A. K. Shilova: *Zh. Struki, Khim.*, **2**, 740 (1961)
 - 41) F. S. D'yachkovskii, P. A. Yarovitskii, V. F. Bystrov: *Vysokomol. Soed.*, **6**, 659 (1964)
 - 42)a I. V. Nicolescu, E. M. Angelescu: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1227 (1965)
 - 42)b I. V. Nicolescu, E. M. Angelescu: *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 2963 (1966)
 - 43) F. S. D'yachkovskii, A. K. Shilova, A. Ye. Shilova: *Polymer Sci. USSR*, **8**, 336 (1966); F. S. D'yachkovskii: *Vysokomol. Soed.*, **7**, 114 (1965)
 - 44) R. D. Bushik, R. S. Stearns: *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 232 (1966)
 - 44) E. W. Randall, L. E. Sutton: Paper Presented at the International Congress of Pure and Applied Chemistry Munich, Sept. 1959

海外文献紹介誌「海外高分子研究」内容紹介

Vol. 13, No. 11 (通巻 124 号)

1966年雑誌掲載論文題目.

'66-L-99

- (224) 示差熱分析による延伸ポリエチレンの溶融挙動の研究
 - (225) イオン性高分子のガラス転移
 - (226) 線状ポリウレタン弾性体の性質
 - (327) ポリブテン-1結晶変態の赤外線吸収による研究
 - (228) アイソタチック ポリスリレンにおけるX線回折線の広がり
 - (229) 折りたたみ高分子鎖の赤外線研究 1. 線状ポリエチレン
 - (230) ナイロン4の結晶学的研究
 - (231) 高分子溶融物による物質表面のぬれの動力学
- 索引