ドン ($C=3.0 \times 10^{-6}$ mol/l) の紫外吸収スペクトル (溶媒: 97% 硫酸) を示す。(1) では 302 m μ , 290 m μ にⅥに特有な吸収があるほか, 245 m μ に 3,10-ジクロロ 6,13-ヒジヒドロ体の吸収があらわれている。これを酸化処理すると(2)のごとく 302 m μ , 290 m μ の吸収極大が残る。Ⅵの分子吸光係数は $\epsilon=2.5 \times 10^8$ であった。

図7にⅥのX線回折図を示す。 2θ で 26.8°, 17.1°, 13.4° の位

置に回折強度の強い特徴的な3本のピークがあらわれている。3,10-ジクロロ・キナクリドン・キノンでは 2θ で 28.8°, 26.4°, 25.8°, 20.1°, 13.6°, 7.1° に計6本の回折強度の強いピークがあった。

(日本化学会第18年会一部講演)

助言を戴いた後藤信行助教授に深謝する。また, 三橋 勝, 吉田浩一氏の協力を得た。

シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド-ナトリウムアマルガム

系触媒によるエチレンの低重合†

(昭和40年2月22日受理)

四方和夫・三浦勇一・中尾末吉・東 敬一*

シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド (CTTC)-ナトリウムアマルガム系触媒によりエチレンは容易に重合して2量体, 3量体を与える。常温, 常圧下の反応では CTTC に対して約12倍のエチレンが吸収され, 主成分はブテン-1, ヘキセン-1 であって, その割合はほぼ 8:2 であり, 他に *n*-ブタン, *n*-ヘキサン, ヘキセン-2 などが少量ずつえられた。CTTC はアルゴン雰囲気下, トルエン中ナトリウムアマルガムにより還元されて塩素を段階的に失っていくことがわかった。この還元反応との関連から, エチレンの低重合反応を考察した。

1 緒 言

著者ら⁶⁾ は, これまでにビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド (以後 BCTDC と略す) の還元反応を詳細に検討し, 還元生成物のオレフィンに対する水素添加作用, ならびに塩化チタン(Ⅲ)と組合わせた触媒によるエチレン, プロピレンの高重合反応を研究してきた。また, 前報⁷⁾ では, BCTDC を炭化水素溶媒中ナトリウムアマルガムにより還元してえられるビスシクロペンタジエニルチタニウム (以後 BCT と略す) の二, 三の化学的性質を明らかにした。

今回, シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド (以後 CTTC と略す) をナトリウムアマルガムにより炭化水素溶媒中エチレン雰囲気下で還元反応を行なうと, エチレンの吸収がみられ, エチレンの2量体, 3量体が生成することを見出したので, CTTC の還元反応, さらには BCTDC の還元反応と関連させてこの新しい現象について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド: Arapahoe

† 本報を「塩化チタン(Ⅲ)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム誘導体系触媒による α -オレフィンの重合 (第10報)」とする。

* Kazuo SHIKATA, Yuichi MIURA, Suekichi NAKAO, Keiichi AZUMA 徳山曹達株式会社: 徳山市宇徳山。

- 1) 四方, 西野, 東, 工化 68, 358 (1965).
- 2) 四方, 西野, 東, 工化 68, 490 (1965).
- 3) 東, 四方, 横川, 中尾, 工化 68, 1245 (1965).
- 4) 四方, 横川, 中尾, 東, 工化 68, 1248 (1965).
- 5) 四方, 中尾, 東, 工化 68, 1251 (1965).
- 6) 四方, 小倉, 東, 工化 68, 1254 (1965).
- 7) 四方, 横川, 松村, 東, 工化 68, 1260 (1965).

Chem. Co. 製のものを, トルエンから再結晶して用いた。赤色結晶, mp 285°C。

シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド: BCTDC と塩化チタン(Ⅳ) から Gorsich⁸⁾ の方法により次のようにして合成した。すなわち, BCTDC 12 g (0.048 mol), 塩化チタン(Ⅳ) 26 g (0.137 mol) をアルゴン雰囲気下 *p*-キシレン 80 ml 中, 2.5 時間還流したのち, 徐々に室温まで冷却して生成する黄色結晶をすばやく吸引口過した。この黄色結晶を乾燥した塩化水素を流しながら, 沸騰ベンゼンに溶解させ, 活性炭を加えて精製したのち, 再結晶して黄橙色針状結晶 12.0 g をえた。再結晶後の収率 50%。このようにしてえられた CTTC は常温, 空気中で比較的安定であるが, 念のためアルゴン置換したガラスアンプル中に保存した。mp 212°C (文献値⁸⁾ 208~211°C)。この物質の IR スペクトルを

図1 CTTC の IR スペクトル
(島津 AR-275 型スペクトロホトメーター)
KBr 錠剤法, NaCl プリズム使用

8) R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4211 (1960).

図1に示したが、Sloan ら⁹⁾の報告した CTTC のそれとよい一致を示している。

ナトリウム：市販 1 級品を溶媒中で表面を切りとり，約 2 mm 四方の細片にして用いた。

水銀：市販1級品を常法にしたがって洗浄したのち減圧蒸留し、デシケーター中に保存して使用した。

n-ブチルリチウム：三共有機合成(株)製。ヘキサン溶液。水で分解したのち塩酸で滴定して濃度を決定した。

スチレン，トルエン：市販1級品を既報⁴⁾と同じようにして精製した。

エチレン：日本石油(株)製のポンベ詰めのをそのまま用いた。純度 99.6%。

その他の試薬は市販1級品をそのまま使用した。

2.2 実験装置ならびに操作

エチレンの重合ならびに CTTC の還元反応はガスビュレット、温度計などを備えた内容 100 ml の丸底フラスコを用いて行なった。反応装置の詳細は既報¹⁾ 参照。まず、反応器にアルゴン気流中で水銀とナトリウムを入れて、マグネチックスターラーで回転子を激しく回転させてアマルガムを調製したのち、トルエンを加えて雰囲気のエチレンで十分置換した。ガスビュレットをエチレンで満たしておいてから、CTTC を加え、所定温度に保って反応を開始した。ガスビュレットのエチレン減少量から反応を追跡した。CTTC-*n*-ブチルリチウム系の場合にはエチレンで飽和した CTTC のトルエン溶液に、注射器で *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液を添加して反応を開始させた。反応終了後溶液を日立 Perkin Elmer-125 型ガスクロマトグラフで分析し、生成したエチレンの低重合体を定量した。ガスクロマトグラフの測定条件は次のようであった。カラム DC 550-アルミナ 4 m, 10% スクアラン-アルミナ 4 m, 温度 60°C, キャリヤーガス ヘリウム 60 ml/min。

CTTC のナトリウムアマルガムによる還元反応はアルゴン雰囲気下で行なったほかは上記と同じように操作した。反応終了後 No. 4 ガラスフィルターで反応液をアルゴン雰囲気下でろ過し、ろ液についてチタン、塩素の分析を行なった。分析法の詳細は既報⁴⁾ 参照。

また、ロ液を水素添加装置（上記の装置でガスビュレットに水素を満たした）に移してスチレンを加え、ガスビュレットの水素減少量から水素添加速度を求めた。さらに、ロ液を内容 500 ml のステンレス鋼製電磁かきまぜ式オートクレーブに移して加圧下でエチレンの重合活性を検討した。

3 実験結果

3・1 CTTC-ナトリウムアマルガム系触媒によるエチレンの低重合

エチレン雰囲気下で CTTC とナトリウムアマルガムの反応を行なうと、反応条件によってはエチレンの反応による吸収がみられた。反応後の溶液のガスクロマトグラフィーからエチレンは重合して 2 量体、3 量体になっていることがわかった。Na/CTTC モル比を 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 3 以上と変えた場合の結果を表 1 にまとめて示した。この反応温度で生成低重合体はほとんど液

表1 CTTC-ナトリウムアマルガム系触媒によるエチレンの低重合^{a)}

実験 番号	CTTC	Na/CTTC	トルエン	エチレン 反 応 量 (molC ₂ H ₄ /mol CTTC)	低重合体組成 (wt%) ^{c)}	
	(m mol)	(モル比)	(ml)		ブテン-1	ヘキセン-1
1	2.0	1.0	40	0.2	—	—
2	"	1.5	"	5.0	—	—
3	"	2.0	"	10.4	78.0	22.0
4	1.0	"	20	12.3	"	"
5	2.0	3.0	40	11.5	77.8	22.2
6	1.0	2.9	20	12.0	"	"
7	2.0	3.6	40	12.3	—	—
8	1.0	4.8	20	11.7	77.6	22.4
9b)	6.0	3.6	60	35.0	—	—

a) ナトリウムアマルガム濃度 0.1 wt%, 反応温度 30~32℃, 反応時間 4.0 hr

b) オートクレーブ使用, 反応温度 50℃, 反応時間 5.0 hr, エチレン圧 5~7 kg/cm²·gauge

c) 他に *n*-ブタン、*n*-ヘキサン、ヘキセン-2 などが少量検出されたが、ブテン-1、ヘキセン-1 にくらべればごく少なかった。

相にあると考えてよいので、エチレン圧降下、すなわちエチレン吸収量はエチレン反応量に等しいとみなしてよい。表1のエチレン反応量はこのようにして算出したものである。モル比1ではほとんど吸収はなく(表1 No. 1)、モル比1.5の場合、反応開始後40分から吸収がはじまり、約30分で吸収はほぼ終了し、以後反応を長時間行なわせてもエチレンの吸収はみられなかった(No. 2)。モル比2では $\text{mol C}_2\text{H}_4/\text{mol CTTC}$ 約10まで吸収して反応は停止した(No. 3, No. 4)。モル比3あるいはそれ以上ではCTTCに対して約12倍のエチレンを吸収した(No. 5~No. 8)。図2には低重合体の収率ならびに低重合体の組成におよぼすNa/CTTCモル比の影響を示したが、ナトリウムを過剰に用いても収率は $\text{mol C}_2\text{H}_4/\text{mol CTTC}$ 約12以上に増大せず、溶液中に存在する低重合体の組成はナトリウム量にほとんど無関係で、ブテン-1、ヘキセン-1が主成分で約78:22の割合で生成し、他に少量の*n*-ブタン、*n*-ヘキサン、ヘキセン-2などがガスクロマトグラフィーから検出された。No. 9ではオートクレーブ中で反応を行ない、エチレン濃度の高い場合を検討したが、 $\text{mol C}_2\text{H}_4/\text{mol CTTC}$ が約35まで低重合体収率が増大した。この場

図2 CTTC-ナトリウムアマルガム系触媒によるエチレンの低重合における Na/CTTC モル比の影響

(反応条件は表 1 と同じ)

—●—●—：エチレン反応量

—●—●—：低重合体組成，ブテン-1

—○—○—:   //   ヘキセン-1

9) C. L. Sloan, W. A. Barber, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1364 (1959).

図3 CTTC-ナトリウムアマルガム系触媒によるエチレンの低重合におけるCTTCの還元過程とエチレン反応量との関係

○印で CTTC と当モルのナトリウムアマルガム添加
CTTC 1.0 mmol, ナトリウムアマルガム濃度 0.1 wt%, トルエン 25 ml, 反応温度 24~26°C

合にも生成低重合体はブテン-1, ヘキセン-1 が主成分であり, 4 量体以上の高重合体の生成はほとんどみられなかった。

さらにエチレン反応量と CTTC の還元過程との関係を知るため, エチレン雰囲気下 Na/CTTC モル比を 1 とし, エチレン吸収が停止するまで反応させ, ついでさらにモル比 1 に相当するナトリウムアマルガムを加えて反応させるという方法で段階的にモル比 4 までナトリウムアマルガムを加えていったときのエチレン反応状況を図 3 に示した。この実験では Na/CTTC モル比 1, 2, 3 の各段階で, CTTC の還元生成物を単離したわけではないが, 前述したように A, D の段階ではほとんど重合活性がなく, B, C の段階でエチレンの反応がおこっていることが明らかである。

3.2 CTTC のナトリウムアマルガムによる還元反応ならびにトルエン可溶生成物の触媒作用

以上のような CTTC-ナトリウムアマルガム系の触媒作用を明らかにすることを目的として, アルゴン雰囲気下で還元反応を行なうとともに, トルエン可溶還元生成物の触媒作用を検討した。

アマルガム濃度を 0.1 wt% で一定として Na/CTTC モル比を 1, 2, 3, 4.8 と変えた場合のトルエン可溶還元生成物のチタン, 塩素の分析結果を表 2 にまとめて示した。モル比 1 の No. 1 では, 反応開始後約 30 分で系は紫色に変化し, その後長時間反応させても色の変化はみられなかった。この場合, かきまぜを停止して静置すると紫色の沈殿が溶解せずに沈降して上澄液はうすい黄色を帯びた透明な液であった。モル比が 2 の No. 2 では, 紫色粉末はさらに反応して次第になくなり, 溶液の色は青緑色から

表2 CTTC のナトリウムアマルガムによる還元反応におけるトルエン可溶還元生成物の分析*

実験番号	Na/ CTTC (モル比)	トルエン可溶還元生成物			残存 Na (mmol)
		Ti (mmol eq.)	Cl (mmol eq.)	Cl/Ti (元素比)	
1	1.0	—	—	—	—
2	2.0	0.974	0.31	0.32	—
3	"	0.845	0.29	0.34	—
4	3.0	0.945	0.00	0.00	—
5	"	0.963	0.27	0.28	—
6	"	1.110	0.15	0.14	—
7	4.8	0.902	0.00	0.00	2.35

* CTTC 1.0 mmol, トルエン 20 ml, ナトリウムアマルガム濃度 0.1 wt%, 反応温度 31~33°C, 反応時間 4.0 hr

褐色へと変化した。この段階ではまだトルエン可溶還元生成物中に塩素が残っているが, モル比 3 あるいはそれ以上ではほとんど塩素はなくなり, しかもモル比 2 以上では表の分析結果からもわかるように, 用いた CTTC とほぼ等量のチタンが溶液中に存在するので, 還元生成物はそのほとんどがトルエン可溶と考えられた。モル比 4.8 の No. 7 でも溶液の色は褐色であり, 回収アマルガム中には 2.35 mmol のナトリウムが残存していることから考えて, CTTC の塩素が全部還元されると, それ以上反応は進行しないものと思われる。

Na/CTTC モル比 3 でえられたトルエン可溶還元生成物をトルエンを減圧下除去した後, 真空乾燥してえた黒色粉末についての IR スペクトル分析の結果, CTTC で 816 cm^{-1} にみられた Ti-Cl に由来する吸収が消失しており, 1017 cm^{-1} , 797 cm^{-1} のシクロペンタジエニル基に由来する吸収がそれぞれ 1015 cm^{-1} , 795 cm^{-1} に若干のシフトを示していることがわかった。また, この物質の元素分析の結果は次のようであった。

分析値 C 50.8%, H 5.9%

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}$ としての計算値 C 53.14%, H 4.46%

以上の結果から, この生成物は $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}$ であると思われる。

このようにして各 Na/CTTC モル比でえられたトルエン可溶還元生成物によるスチレンの水素添加活性を検討した結果を表 3, 図 4 に示した。表 3 から明らかなように, Na/CTTC モル比が 2 までの還元生成物には水素添加活性はなく, モル比 3 で, はじめて活性な触媒がえられた。しかしながら, BCTDC の還元でえられる BCT⁴⁾ の場合にくらべると活性はきわめて小さく, シクロ

表3 トルエン可溶還元生成物によるスチレンの水素添加*

実験番号	Na/CTTC (モル比)	時 間 (min)	水素添加率 (%)
1	1.04	20	0
2	2.02	20	0
3	3.04	30	95.8
4	3.10	20	83.0

* 還元反応: CTTC 2.0 mmol, ナトリウムアマルガム濃度 0.1 wt%, 反応温度 31~33°C, 反応時間 4.0 hr, 水素添加: スチレン 2 ml

図4 トルエン可溶還元生成物によるスチレンの水素添加

(反応条件, 番号は表 3 と同じ)

点線できらに 2 ml のスチレンを加えた。○印で DC 0.3 ml を添加した。

ヘキセンの水素添加に対しては全く活性を示さなかった。しかし、前報⁷⁾でも述べたようにメチルヒドロポリシロキサン（以後 DC と略す）の少量添加を行なうと活性は増大し、図 4 の No. 3, No. 4Na/CTTC モル比 3 の還元生成物-DC 系触媒は、BCT とほぼ同程度の水素添加活性を有することがわかった。

表 4 にはトルエン可溶還元生成物単独ならびに塩化チタン(III), DC, トリエチルアルミニウムなどを添加した触媒系のエチレンに対する重合活性を検討した結果を示した。表 4 の No. 1, No. 2 から明らかなように、Na/CTTC モル比 2, 3 でえられる還元生成物単独では重合活性を示さなかった。また、No. 3 以下に示したように、塩化チタン(III), DC あるいはその両者を還元生成物に加えた系でも全く活性がなかった。この点は既報^{5,6)}で報告した BCTDC を還元してえられる BCT の場合に塩化チタン(III)との組み合わせ、あるいはさらに DC を加えた触媒系でエチレンが高重合するという事実との大きい差異である。

表 4 トルエン可溶還元生成物-添加物系触媒によるエチレンの重合

実験番号	CTTC の還元 ^{a)}		エチレンの重合 ^{b)}				
	CTTC (mmol)	Na/CTTC (モル比)	添加物 (mmol)	n-ヘプタン (ml)	時間 (hr)	エチレン圧 (kg/cm ² gauge)	エチレン圧降下量 (kg/cm ²)
1	1.9	3.04	—	200	2.0	6.0	0
2	2.0	2.00	—	200	2.0	6.0	0
3	2.0	3.04	TiCl ₃ 3.6	200	2.0	6.0	0
4	2.0	3.04	TiCl ₃ 2.2 DC 8.3	200	2.0	7.0	0
5	1.9	3.90	TiCl ₄ 1.5	200	2.0	6.5	0
6	2.0	1.97	TiCl ₃ 2.1 DC 10.0	200	3.0	6.7	0
7	2.0	3.36	Al(C ₂ H ₅) ₃ 4.0	150	2.0	5.5~6.0	0.5 ^{c)}

a) アルゴン雰囲気, トルエン 40 ml, 反応温度 31~33°C, 反応時間 4.0 hr

b) 内容 500 ml 電磁かきまぜ式オートクレープ使用, 重合温度 70°C

c) 固型ポリマーが 0.6 g えられた。

3.3 BCTDC-ナトリウムアマルガム系触媒によるエチレンの低重合

BCTDC のナトリウムアマルガムによる還元反応をエチレン雰囲気下で行なうと、エチレンの吸収がみられた。あとで記すように、この吸収はエチレンの低重合によるものである。Na/BCTDC モル比を 1, 1.5, 2 と変化させた場合の低重合結果を表 5 に、エチレンの吸収状況を図 5 に示した。BCTDC の場合も、エチレンの反応量はナトリウム量に依存しており、No. 1 の Na/BCTDC モル比 1 では吸収はみられず、No. 2 のモル比 1.5 では mol C₂H₄/mol BCTDC 約 1 まで吸収した。Na/BCTDC モル比 2 では mol C₂H₄/mol BCTDC 約 2.5 まで吸収した (No. 3, No. 4, No. 5)。反応後の溶液中にはブテン-1, *cis*, *trans*-ブテン-2, ブタジエンが少量ずつ生成していたが、その割合は Na/BCTDC モル比によ

表 5 BCTDC-ナトリウムアマルガム系触媒によるエチレンの低重合*

実験番号	Na/BCTDC (モル比)	反応時間 (hr)	エチレン反応量 (mol C ₂ H ₄ /mol BCTDC)
1	1.1	3.0	0.00
2	1.5	4.0	1.08
3	2.0	3.0	2.53
4	2.0	3.0	2.45
5	2.0	4.0	2.60

* BCTDC 2.0 mmol, ナトリウムアマルガム濃度 0.1 wt%, トルエン 50 ml, 反応温度 50°C

図 5 BCTDC-ナトリウムアマルガム系触媒によるエチレンの低重合

(反応条件は表 5 と同じ)

a :	Na/BCTDC モル比	1.0
b :	"	1.5
c :	"	2.0
d :	"	"
e :	"	"

って不規則に変化して、CTTC の場合のような選択性を示さなかった。前報⁷⁾で示したように、BCTDC が還元されて生成する BCT はエチレンをほぼ等モル吸収し、またそこへ DC を添加するとエチレンの二量体が生成することから考えて、吸収されたエチレンはそのまま、あるいは 2 量体として一部 BCT に固定されているものと思われる。

3.4 CTTC-n-ブチルリチウム系触媒によるエチレンの重合

還元剤としてナトリウムアマルガムの代りに同じ第 I 族の有機金属で CTTC とコンプレックスを生成し難いと思われる n-ブチルリチウムを選んで、CTTC-n-ブチルリチウム系触媒によるエチレンの重合と、CTTC の還元過程との関係を調べてみた。CTTC-n-アルキルアルミニウム系触媒によるエチレンの重合に関しては、

図 6 CTTC-n-ブチルリチウム系触媒によるエチレンの重合における CTTC の還元過程とエチレン反応量との関係

○印で CTTC と当モルの n-ブチルリチウムを添加
CTTC 1.0 mmol, ナトリウムアマルガム濃度 0.1 wt%, トルエン 25 ml, 反応温度 24~26°C

すでに Long¹⁰⁾, Drucker¹¹⁾ らの報告があるが、有機金属として *n*-ブチルリチウムを用いた場合の報告は今までにない。実験は CTTC-ナトリウムアマルガム系の場合と同様 (図3) に、*n*-(C₄H₉)Li/CTTC モル比が 1, 2, 3, 4 となるように段階的に *n*-ブチルリチウムを加えていき、エチレンの反応状況を調べた。図6に結果を示した。この系では還元剤としてナトリウムアマルガムを用いた場合と異なり、固型ポリエチレンが生成したが、エチレンの反応状況はナトリウムアマルガムのときと比べて類似した様相を呈しており、A, D の段階では重合活性はきわめて小さく、B, C の段階で顕著なエチレンの反応がみられた。

4 考 察

CTTC-ナトリウムアマルガム系触媒によるエチレンの低重合、CTTC の還元反応と還元生成物の触媒作用を検討してきた。CTTC のナトリウムアマルガムによる還元反応は、トルエン可溶還元生成物のチタン、塩素の分析結果と、前報⁷⁾で報告した BCTDC の場合からの類推とから次式のように進行しているものと思われる。

Na/CTTC モル比1の還元生成物は、トルエン不溶の沈殿であるため Ti, Cl の分析を行っていないし、Na/CTTC モル比2のときは、表2からも明らかなように、Cl/Ti 元素比は 0.32, 0.34 を示しており、III なる化合物とは異なっているため、系中には種々の還元生成物が混在しているものと思われる。モル比3以上では3:2で示したように、IV なる物質の生成が考えられる。以上の点から考えて既報⁴⁾で示した BCTDC の還元の場合のように、円滑な段階的の反応はおこらず、CTTC の場合には還元反応は必ずしも逐次的とは考えられない。II は Bartlett ら¹²⁾が BCTDC をジイソブチルアルミニウムクロリドで還元して合成し、ベンゼン不溶の紫色粉末をえているので、おそらくこの物質であろうと思われる。III については今までにその報告はなく、また IV については Nesmeyanov ら¹³⁾が C₆H₅Ti(OC₂H₅)₃ を過剰の水の存在下加熱してたと報告しているが、詳細についてはなんら記されていない。しかし、元素分析、IR スペクトル分析の結果と、トル

エン可溶であることなどから推定した。

この還元反応と低重合触媒作用との関連性をみると、Na/CTTC モル比 2, 3 でえられる還元生成物単独では、活性のないことが表4の結果からわかっているし、また図4の結果も考え合わせて II から IV に至る CTTC の還元過程で、エチレンの低重合がおこっていることがわかる。またモル比3と4の場合 (図4, C, D) とで、エチレン反応量にはほとんど差のないことから、IV の段階まで還元されると重合活性はほとんどないとみてよい。一般にチーグラ触媒において、チタンハロゲン化合物はアルキルアルミニウムにより還元されて、反応条件により各種の低原子価チタンハロゲン化合物を与え、このこととオレフィンの重合活性との関係が論議されているが¹⁴⁾、本触媒系の場合にも還元過程で生成する II, III, IV あるいはそれらがなんらかの形で形成すると思われる錯化合物が、エチレンまたは溶媒中の水素などと結合して、きわめて不安定な活性点をつくっているものと思われる。しかしながら、エチレンの重合活性点にアマルガムが不可欠なのか、あるいは還元途上でエチレンあるいは溶媒からの水素が還元状態の CTTC に結合して不安定な活性点を形成するのにアマルガムが必要なのかは、以上の実験のみでははっきりしない。3・4 で比較のため行なった CTTC-*n*-ブチルリチウム系触媒によるエチレンの重合実験において、重合生成物は異なるが、その還元過程とエチレンの反応状況とがきわめて類似した傾向を示していることは、チーグラ触媒の一種であるこの触媒系が、アルキルアルミニウムの代りに *n*-ブチルリチウムを用いたために、CTTC とコンプレックスを生成することなく、CTTC を順次還元しているものと思われる。このことから、CTTC-ナトリウムアマルガム系においても、アマルガム中の水銀界面が重合活性に影響しているのではないかと考えられる。BCTDC の場合、エチレン反応量は mol C₂H₄/mol・BCTDC 約 2.5 と小さく、また BCTDC の還元生成物である BCT が、前報⁷⁾でも報告したようにオレフィンを当モル吸収することから考えて、生成物の一部 BCT に結合した形で存在するものと思われるが、CTTC の場合、Na/CTTC モル比3以上でえられる還元生成物にエチレンを作用させても、BCT と異なり、吸収はみられないので、生成した低重合体は還元生成物に固定されることなく存在しているものと考えられる。以上の結果から、CTTC の還元生成物のみでは触媒活性がなく、ナトリウムアマルガムが活性点の生成に不可欠の因子であることはわかったが、ナトリウムアマルガムが活性点の形成にどのように作用しているかは今後の研究をまたねばならない。

おわりに、本研究を行なうにあたり、終始御指導いただいた京都大学工学部武上善信教授、ならびに徳山曹達株式会社常務取締役中沢治男氏、同取締役研究部長三好千八氏に深く感謝します。

14) たとえば、R. J. Kern, H. G. Hurst, *J. Polymer Sci.* 44, 272 (1960).

10) W. P. Long, *J. Polymer Sci.* 45, 250 (1960).

11) A. Drucker, J. H. Daniel, Jr., *ibid.* 37, 553 (1959).

12) P. D. Bartlett, B. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 581 (1961).

13) A. N. Nesmeyanov, O. V. Nogina, V. A. Dubovitskii, *Bull. Acad. Sci., USSR Div. Chem. Sci.* No. 8, 1395 (1962).