チーグラ-型触媒によるノルボルネンの重合——ハロゲン添加の影響——

(昭和 41 年 7 月 19 日 受理)

小林 四郎・三枝 武夫・古川 淳二^{*1}

ノルボルネンの重合については三形式の反応が知られている。すなわち、ビニレン型重合 (a) と、開環してトランス二重結合ユニットとなる重合 (b), および開環してシス二重結合となる重合 (c) である。本研究ではチーグラ-触媒系にハロゲンを添加したときの生成ポリマーの構造を、赤外吸収スペクトルおよび X 線回折法によって調べた。(a)+(b) の混合型ポリマーを与える触媒系, すなわち $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (2.5/1) にヨウ素を添加すると (b) の生成が抑制され, 三成分系 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-I}_2$ (2.5/1/1~3) では, 高結晶性のビニレン型ポリマー (a) のみとなる。一方, 二成分系 $\text{AlEt}_3\text{-TiI}_4$ (0.5~6/1) では (a) は起こらずに (b)+(c) が起こる。これらの触媒系のノルボルネン重合における挙動と, プタジエンのシス-1,4-高重合触媒としての挙動を比較した。さらに, 三成分系 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-Br}_2$ および二成分系 $\text{AlEt}_3\text{-TiBr}_4$ についても検討した。

1 緒 言

ノルボルネン(ビシクロ[2,2,1]ヘプテン-2)の重合は, Truett¹⁾により最初に行なわれ, チーグラ-型触媒により開環重合することが明らかにされた。つづいて Sartori²⁾, Michelotti³⁾ および著者ら^{4,5,6)}の報告があり, つぎに示すように三種の重合形式がわかっている。

二重結合のみの関与するビニレン型 (a) および二重結合の隣りの炭素-炭素結合の開裂によってひきおこされる開環重合があり, 後者はトランス二重結合 (b) になる場合と, シス二重結合 (c) になる場合がある。これらの重合形式は, 用いる触媒系により支配され, $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{-TiCl}_4$ ($\text{Al/Ti}=0.5$) 系触媒によりビニレン型²⁾, $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{-TiCl}_4$ ($\text{Al/Ti}\geq 2$) 系触媒からトランス開環型¹⁾, $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{-MoCl}_5$ ($\text{Al/Mo}=3$) よりシス開環型²⁾, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4\text{-アミン}$ 等 (2.5/1/4) 系触媒からシス-トランス開環型^{4,5,6)}, そして Os^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} (プロテック溶媒中) 触媒によりシス-トランス開環型³⁾の重合がおこることが報告されている。

本報では, チーグラ-型触媒系に存在するハロゲンの種類による生成ポリマーの構造に及ぼす影響について検討し, さらにプタジエンのシス-1,4-高重合触媒としての挙動とも比較して考察した。

2 実験方法

2.1 試薬の調製

ノルボルネンの合成, およびそのほかの試薬の精製は前報⁶⁾と同様の処法によった。

ヨウ素 (I_2), 臭素 (Br_2), 四ヨウ化チタン (TiI_4) および四臭化チタン (TiBr_4) は市販特級品を直接使用した。

2.2 重合方法

一例を示すと, $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-I}_2$ 系触媒はつぎのようにして調製した。すなわち, トルエンを溶媒として, 10 倍量にうすめた AlEt_3 と TiCl_4 溶液を, 0°C で冷却下, 混合して約 20 分かきまぜた後, I_2 のトルエン溶液を一定量加え, さらに 10 分間かきまぜを行なった。この触媒系にモノマーの 4 mol/l のトルエン溶液を加えて封管後, 30°C で所定時間, 静置重合を行なった。以上の操作はすべて窒素雰囲気中で行なった。重合後, 酸化防止剤としてフェニル- β -ナフチルアミンを少量溶かした塩酸性メタノールでポリマーを沈殿させ, さらにメタノールで洗浄をくり返した後, 減圧乾燥した。

2.3 重合様式の分析

開環型ユニット (構造 (b) および (c)) を有する可溶性ポリマーについては, ポリマー中の $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を Wijs 法により定量して, 二重結合の含有モル% を求めることが可能である⁴⁾。さらに構造 (c) を含まない可溶性ポリマーについては, 赤外吸収スペクトルより, (b) と (a) の割合をつぎのようにして出した。すなわち, 構造 (b) のトランス $\text{C}=\text{C}$ の炭素に結合する水素の面外変角振動による 965 cm^{-1} の吸収と, 構造 (b) と (c) の両者に対応するメチレンのはさみ振動による 1445 cm^{-1} の吸収との吸光度比 D_{965}/D_{1445} を求める。この値は Wijs 法による $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の量と直線関係が成立することがわかっている⁶⁾。

また, ポリマー中に構造 (c) が存在するものについても, シス $\text{C}=\text{C}$ の炭素に結合する水素の面外振動による 730 cm^{-1} の吸収と 1445 cm^{-1} の吸光度比 D_{730}/D_{1445} を求め, これにより (c) のユニットの含量の定性的な比較を行なった。

*1 Shiro KOBAYASHI, Takeo SAEGUSA, Junji FURUKAWA
京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田本町。

1) W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montage, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2337 (1960).

2) G. Sartori, F. Giampelli, W. Gameli, *Chem. e Ind. (Milano)*, 43, 1473 (1963).

3) F. W. Michelotti, W. P. Keaveney, *J. Polymer. Sci.*, A3, 895 (1965).

4) T. Saegusa, T. Tsujino, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 78, 231 (1964).

5) T. Tsujino, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 85, 71 (1965).

6) 辻野, 三枝, 小林, 古川, 工化, 67, 1961 (1964).

3 実験結果と考察

3.1 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (2.5/1) 系へのヨウ素添加の影響

典型的なチーグラ型触媒 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (2.5/1) からは、ビニレン型とトランス開環型の混合ポリマーが生ずる⁶⁾。この触媒系にヨウ素を添加して重合を行なった結果を図1に示す。

図1 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (2.5/1)- I_2 系触媒によるノルボルネンの重合

触媒: TiCl_4 2 mol% 対モノマー, 0°C, 20 min 熟成後 I_2 のトルエン溶液を添加, さらに 0°C, 10 min 熟成後モノマーを添加
重合条件: モノマー 7.50 g, 溶媒トルエン 25 ml, 30°C, —: 120 hr, ---: 60 hr, ○: ポリマー収率, △: D_{965}/D_{1445}

$\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (2.5/1) にヨウ素を添加していくと、触媒活性が次第に増大し、 I_2/TiCl_4 モル比が約1のところ、120時間の重合ではポリマー収率が100%近くなる。 I_2/TiCl_4 モル比が2以上になると急激に活性が低下し、しかも得られるポリマーはワックスまたは油状の低分子量のものである。 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-I}_2$ (2.5/1/3) 系から得られたポリマーのベンゼン溶液の氷点降下法から求めた分子量は370であった。

またこの三成分系触媒によるポリマーには、シス C=C 二重結合(c)を有するユニットは含まれないから、 D_{965}/D_{1445} の値はトランス開環重合率の尺度とみなすことができる。 I_2/TiCl_4 モル比が増大するにつれて D_{965}/D_{1445} の値は減少し、 $\text{I}_2/\text{TiCl}_4 = 1.0 \sim 1.3$ になると0となり、ほとんどビニレン型(a)のポリマーとなる。

$\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-I}_2$ (2.5/1/1) 系触媒で得られたポリマーは、高結晶性を示す白色粉末である。常温で有機溶媒に非常に難溶、 α -クロロナフタレン中 135°C において測定した還元粘度は、 $\eta_{sp}/c = 0.1$ (濃度 = 0.5 g/dl) で、120°C 付近で褐色に変色する。

このポリマーの赤外吸収スペクトルは図2Aに示すとおりで

図2 ポリノルボルネンの赤外吸収スペクトル

A: $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-I}_2$ (2.5/1/1) 系から得たポリマー
B: $\text{AlEt}_3\text{-TiH}_4$ (1/1) 系から得たポリマー

図3 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-I}_2$ (2.5/1/1) 系により得られたポリマーのX線回折図

ある。これは Sartori ら²⁾が $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{-TiCl}_4$ (0.5/1) でつくったポリマーや、著者ら⁶⁾が $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ (2.5/1) によるポリマーを分別して得たビニレン型ユニットからなるポリマーフラクションのスペクトルと一致している。

このポリマーのX線回折図を図3に示す。 $2\theta = 11.8^\circ$ と 19.8° に鋭いピークを示しており、かなり結晶性が高い。

3.2 $\text{AlEt}_3\text{-TiI}_4$ 系触媒による重合

結果を表1に示す。 $\text{Al/Ti} = 0.5 \sim 6.0$ の範囲ではあまり活性がよくない。

表1 $\text{AlEt}_3\text{-TiI}_4$ 系触媒によるノルボルネンの重合

Al/Ti モル比	ポリマー収率 (%)	トルエン不溶 部 (%)	D_{965}/D_{1445}	D_{730}/D_{1445}
0.5	5.0	85	2.90	0.41
1.0	7.4	89	3.32	0.30
2.5	2.7	87	2.74	0.32
4.0	2.4	90	3.23	0.31
6.0	2.0	91	2.72	0.43

触媒: TiI_4 2 mol% 対モノマー, 0°C, 20 min 熟成
重合条件: モノマー 3.80 g, 溶媒トルエン 12 ml, 30°C, 114 hr

$\text{AlEt}_3\text{-TiI}_4$ 系触媒によって得られるノルボルネンのポリマーはほとんど開環型ユニットより成る。シス開環型の存在を示す 730 cm^{-1} の吸収がない場合でも $D_{965}/D_{1445} \approx 3$ になると、ポリマーはほとんど開環型ユニットから成ることがわかっており⁶⁾、表1で得られたポリマーはビニレン型ユニットをほとんど含まないことがわかる。

$\text{Al/Ti} = 1.0$ の触媒で得られたポリマーの赤外吸収スペクトルを図2Bに示す。このスペクトルは $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-アミン類}$ (2.5/1/4) 系触媒により得られたポリマーのスペクトルとほとんど同じである^{4,6)}。ただ 730 cm^{-1} の吸収が小さく、開環シスユニットが若干少ない。

またこれらのポリマーはいずれもX線回折図で非晶性であるが、 100°C のデカリン、 α -クロロナフタリンにもほとんど溶けない。

以上、 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-I}_2$ の三成分系触媒および $\text{AlEt}_3\text{-TiI}_4$ の二成分系触媒によるノルボルネンの重合の結果は、ブタジエンの重合におけるこれらの触媒の作用と比較して興味深い。Saltman ら⁷⁾によれば、三成分系触媒 $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{-I}_2\text{-TiCl}_4$ (3~8/1.5/1)、あるいは二成分系触媒 $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{-TiI}_4$ (3~8/1) は、いずれもブタジエンのシス-1,4-高重合触媒になり、その活性種は本質的に同じで TiI_3 , RAI_2 , AlR_3 が有効なのだろうという。ところが、本研究におけるノルボルネンの重合では、三成分系でビ

7) W. M. Saltman, T. Link, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 3, 199 (1964).

ニレン型ポリマー，二成分系で開環トランス-シス型ポリマーを与え両触媒系の挙動は同じでない。

3.3 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (2.5/1) 系への臭素添加の影響

臭素を添加した系による重合結果を図4に示す。溶媒にトルエンを用いると，触媒調製時に臭素がトルエンと付加反応を起こすため，溶媒としては n -ヘプタンを用いた。また，チーグラ型触媒によるノルボルネンの重合で，トルエンのような芳香族と n -ヘプタンのような脂肪族を溶媒としたときでは，重合結果にあまり相違がみられないことが著者らの別の実験でわかっている⁸⁾。

図4 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (2.5/1)- Br_2 系触媒によるノルボルネンの重合

触媒: TiCl_4 2 mol% 対モノマー, AlEt_3 と TiCl_4 の溶液を 0°C に混合後, 0°C , 20 min 熟成し, Br_2 の n -ヘプタン溶液を添加, 0°C , 15 min 熟成後, モノマーを添加

重合条件: モノマー 3.80 g, 溶媒 n -ヘプタン 10 ml, 30°C , 140 hr

—○—: ポリマー収率, —△—: D_{965}/D_{1445} , - - -x- -: トルエン不溶部

重合活性は $\text{Br}_2/\text{TiCl}_4=1.0$ のところで一つのピークを示す。そしてヨウ素添加の場合と同じく，臭素の添加量がふえるにしたがって開環重合性は減少して， $\text{Br}_2/\text{TiCl}_4>1.5$ では完全にビニレン型ポリマーとなる。 $\text{Br}_2/\text{TiCl}_4\geq 3$ ではワックス状のポリマーとなり，トルエン，ペンゼン，クロホルム， n -ヘプタン等に可溶，メタノールに不溶である。 $\text{Br}_2/\text{TiCl}_4=3$ から得たポリマーのベンゼン溶液による氷点降下法で求めた分子量は 395 であった。ポリマ

8) 小林，三枝，古川，未発表

ーの X 線回折図で $2\theta=19.8^\circ$ のピークの相対的な強さの順序は， $\text{Br}_2/\text{TiCl}_4$ のモル比 $1.0>1.5>0.6>2.0>0.3>0$ であり，これはトルエン不溶部の含量の順序とはほぼ一致している。

3.4 $\text{AlEt}_3\text{-TiBr}_4$ 系触媒による重合

結果を表2に示す。 Al/Ti モル比が 0.6 以下では，ワックス状で二重結合のないポリマーが生ずる。モル比が増大するにつれて開環重合性は大きくなり，モル比が6程度でほとんど開環重合のみが起こるようになる。 TiBr_4 を用いる場合シス二重結合ユニットは存在しない。これらの結果は $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 系触媒による重合結果⁶⁾ とほぼ同様の傾向である。

表2 $\text{AlEt}_3\text{-TiBr}_4$ 系触媒によるノルボルネンの重合

Al/Ti モル比	ポリマー収率 (%)	トルエン不溶部 (%)	D_{965}/D_{1445}
0.3	39	0	0
0.6	30	0	0
1.0	31	45	0
2.5	35	42	1.05
4.0	29	51	2.01
6.0	26	71	3.84

触媒: TiBr_4 2 mol% 対モノマー, 0°C , 15 min 熟成

重合条件: モノマー 3.80 g, 溶媒トルエン 12 ml, 30°C , 21 hr

3.5 三元系チーグラ型触媒によるノルボルネンの重合

以上， $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (2.5/1) にハロゲンを添加した系によるノルボルネンの重合を報告した。著者らは，これらのほか亜鉛アミドやカルシウムアルコキシドを添加した系によるノルボルネンの重合を行なった⁸⁾。

既報のぶんをふくめ，チーグラ触媒によるノルボルネンの重合において，第3物質の添加による触媒の変質を生成ポリマーの変化であらわすとつぎのごとくである。

(昭和 40 年 10 月 9 日，第 11 回化学系学協会連合講演会発表)