各種オレフィンと Ziegler-Natta 触媒の反応

(昭和 43 年 7 月 8 日 受理)

武上 善信・鈴木 俊光・岡崎 琢也^{*1}

Ziegler-Natta 触媒によるオレフィン重合の開始反応に関してオレフィンの触媒の金属-エチル結合への挿入反応について、比較的高濃度の触媒とオレフィンを反応させ、反応初期に触媒系をメタノールで分解し、系中で金属-エチル結合へオレフィンの挿入した金属-アルキルを相当する炭化水素となし、その構造よりオレフィンの挿入反応について検討してきた。

ここでは、ビニリデン二重結合を持つ 2-メチルブテン-1、内部オレフィンの 2-メチルブテン-2、ペンテン-2、開環重合することが知られているシクロペンテン、 α -オレフィンの 4-メチルペンテン-1 などと Ziegler-Natta 型触媒の反応を行なった。

2-メチルブテン-1 は容易に 2-メチルブテン-2 へ異性化し、挿入反応もほとんど起こらず、少量の 2,3-ジメチルペンタンが得られ、これは恐らく異性化により 3-メチルブテン-1 が生成し、このオレフィンが金属-エチル結合に挿入した $M-C-C-C-C$ によるものと考えられる。ペンテン-2 は金属アルキル $C-C-C-C-C$ 、 $C-C-C-C-C$ およびペンテン-1 へ異性化して生じたと考えら

れる $C-C-C-C-C-M$ を与えた。4-メチルペンテン-1 では $C-C-C-C-C-M$ と $C-C-C-C-C-Et$ が得られ、プロピレンの場合と同様第 1 級の金属アルキルが多く見いだされた。

シクロペンテンでは $M-\begin{matrix} \diagup \\ H \\ \diagdown \end{matrix}$ が生成していることが明らかになった。1,5-シクロオクタジエンの異性化も合わせて研究し、

$TiCl_3-AlEt_3$, $TiCl_4-AlEt_3$ 系のみが異性化触媒として有効で、 $1,5-COD \rightarrow 1,4-COD \rightarrow 1,3-COD$ への段階的異性化反応が起こることが明らかになった。

1 緒 言

Ziegler-Natta 型触媒によるオレフィンの重合開始反応に関して、著者らは触媒の金属-エチル結合（有機金属として主としてトリエチルアルミニウムを用いる）へのオレフィン類の挿入反応について検討を加えてきたが¹⁾、本報では金属-エチル結合へのオレフィンの挿入反応をより明確にする目的で、各種のオレフィンと Ziegler-Natta 触媒との反応を行なった。すなわち、末端ビニル型二重結合を有する 4-メチルペンテン-1、ビニリデン型二重結合を有する 2-メチルブテン-1、内部オレフィンの 2-メチルブテン-2 およびペンテン-2 などを選んで触媒との反応を行ない、金属-エチル結合への挿入反応について検討した。

これらオレフィンの一部は触媒により異性化反応が起こることが明らかになったので、1,5-シクロオクタジエンの異性化についても合わせて検討した。

2 試料および実験

2.1 試 料

$TiCl_3$ は Stauffer 社製 HA グレードを、 $TiCl_4$ は市販特級試薬を少量の銅粉を加えてアルゴン雰囲気下で蒸留 (bp 134.5~135°C) したものをを用いた。

アルキルアルミニウム化合物は Ethyl Corporation 製のものをそのまま溶媒に希釈して用いた。溶媒の *n*-ヘプタンは市販品を、ラネーニッケルを用いて含有不飽和化合物を水素添加処理したのち、アルゴン雰囲気下で 2 回精留して用いた。

オレフィンはいずれも市販品を水素化カルシウム上で脱水したものをを用いた。各オレフィンの純度はガスクロマトグラフィーにより充分な純度を有していることが確認した。

2.2 実験方法

アルゴン雰囲気下で $TiCl_3$ (32 mmol)、溶媒、アルキルアルミニウム、オレフィンの順に内容約 30 ml の反応容器に仕込み（全反応液量は 10 ml）、密栓し、所定時間所定温度でときどきふりまぜながら反応させた。

反応終了後系を $-70^\circ C$ に冷却し、メタノール塩酸（約 1 N）を加えて触媒を分解し、系中に生成する金属アルキルを相当する炭化水素となし、メタノールを水洗して除き、ガスクロマトグラフ分析を行なった。

表 1 オレフィンの挿入反応と異性化

^{*1} Yoshinobu TAKEGAMI, Toshimitsu SUZUKI, Takuya OKAZAKI 京都大学工学部 石油化学教室：京都市左京区吉田。

1) 武上善信，鈴木俊光，岡崎琢也，工化，70，195（1967）；*Bull. Chem. Soc. Japan*，投稿中；触媒，7，11（1965）。

オレフィンの金属-エチル結合への挿入反応により生成する金属アルキル、およびオレフィンの異性化の状況を表1に示した。

これら金属アルキルのメタノール分解による炭化水素の定性および定量はガスクロマトグラフィーにより行なった。

ガスクロマトグラフの同定のさい、標準試薬は次の方法に従って合成した。

ガスクロマトグラフは島津製作所製 GC 2 B 型を用い、カラムは DLP (4mmφ×3m), シリコン DC 550 (4mmφ×3m), または ODPN (4mmφ×3m) などを用いて、40~60°C, H₂ 流速 30~60 ml/min で行なった。

3 実験結果および考察

3.1 ペンテン-2

ペンテン-2 のような内部オレフィンはそのまま Natta 触媒で重合しないが、系中の金属-エチル結合への挿入反応は起こる。二重結合両端のメチル基とエチル基の立体的効果および電気的な効果は大きな差がないと考えられるから生成する金属アルキルは (I) および (II) とともに同じ位であるはずであるが、実験結果は表2に示されるように TiCl₃-AlEt₃ 系触媒ではいずれの反応時間でも (II) より得られる炭化水素 3-メチルヘキサンの方が多く生成している。これは Symcox²⁾, 大津³⁾ が報告しているように内部オレフィンがこの触媒によって異性化し、ペンテン-1 になり、このオレフィンが金属-エチル結合に挿入されたと考えれば、後述する 4-メチルペンテン-1 や前報¹⁾ に述べたプロピレンの場合と同様に、α-オレフィンでは第1級の金属アルキルの生成が多く見られることから考えて金属アルキル(III)が生成して、そのメタノール分解により、(II) と同じ炭化水素 3-メチルヘキサンを与えたものと考えればこの結果をうまく説明できる。

表2 ペンテン-2 の金属-エチル結合への挿入反応

TiCl₃ 32 mmol, AlR₃ 8.5 mmol, ペンテン-2 18.6 mmol, 全反応液量 10 ml, 50°C

AlR ₃	反応時間 (min)	生成物 (mmol)		比 ^{b)}
		3-メチル ヘキサン	3-エチル ペンタン	
AlEt ₃	5	0.04	0.02	2.0
"	60	0.28	0.10	2.8
"	240	0.45	0.18	2.6
"	1440	1.20	0.51	2.4
AlEt ₂ Cl	60	0.04	0.02	2.0
AlEtCl ₂	60	0.02	0.01	2.0
AlEt ₃ ^{a)}	60	0.15	0.17	0.88

a) TiCl₄ 9.2 mmol, Al/Ti=1.0

b) 3-メチルヘキサン/3-エチルペンタン

いずれの反応においても未反応オレフィン中にペンテン-1 は認められず、ポリペンテンの生成も認められなかったが、これは恐らく異性化したオレフィンは速やかに重合すること、および触媒量に対してオレフィンの量が少なかったことなどが考えられる。

3.2 2-メチルブテン-1 および 2-メチルブテン-2

これらのオレフィンはいずれの触媒系との反応においても固体ポリマーを与えず、TiCl₃-AlEtCl₂ 系との反応において粘着なヘプタン可溶のポリマーを与えた。

2-メチルブテン-1 と TiCl₃-AlEt₃ 系および TiCl₃-AlEt₂Cl 系との反応においては、回収モノマー中には二重結合の位置が移動した 2-メチルブテン-2 が含まれていることが明らかになった。

Lutz ら⁴⁾ は TiCl₃-AlEt₃ 系とペンテン-1 と 2-メチルブテン-1 の反応においてペンテン-1 のみ選択的に重合し、2-メチルブテン-1 は回収され、その一部は 2-メチルブテン-2 に異性化していると述べているが詳しくは明らかにされていない。著者らはこの点についてさらに詳しい検討を加えた。

TiCl₃-AlEt₃ 系と TiCl₃-AlEt₂Cl 系を比較すると、わずかに AlEt₃ を用いた方が異性化は速く、少なくとも酸性は弱い方が異性化には有利なようである。しかし、系中では酸性点による反応もかなり起こっておりオレフィンの回収率は著しく低い。

例えば TiCl₃ 単独と 2-メチルブテン-1 の反応では 10% 程度のオレフィンが回収され、その大部分は 2-メチルブテン-2 に異性化している (9.2%)。次にこの系に TiCl₃ の 3 mol% のピリジンを添加したところ異性化は抑制されオレフィンの回収率も 25% と向上した。

次に 2-メチルブテン-2 を用いた反応では、2-メチルブテン-1 への異性化はほとんど見られず、AlEtCl₂ を用いた系を除いて 2-

図1 2-メチルブテン-1 の異性化

実線: TiCl₃-AlEt₃, 破線: TiCl₃-AlEt₂Cl

図中の数字は回収オレフィン量(%)

図2 2-メチルブテン-1 の異性化と挿入反応

—●—: 2-メチルブテン-2, —○—: 2,3-ジメチルペンタン生成量
TiCl₃ 32 mmol, AlEt₃ 8.0 mmol, 2-メチルブテン-1 9.5 mmol, 50°C, 全反応液量 10 ml

2) R. O. Symcox, *J. Polymer Sci., B*, 2, 947 (1964).

3) T. Otsu, A. Shimizu, M. Imoto, *J. Polymer Sci., A-1*, 4, 1579 (1966).

4) E. F. Lutz, G. M. Biley, *J. Polymer Sci., A-1*, 4, 1885 (1966).

表 3 2-メチルブテン-1 および 2-メチルブテン-2 と Natta 触媒の反応

TiCl₃ 32 mmol, AlR₃ 8.0 mmol, オレフィン 9.5 mmol, 全反応液量 10 ml

AlR ₃	反応条件		MB-2 ^{c)} MB-1 +MB-2	オレフィン 回収率 (%)	生成物 (mmol) 2,3-ジメチル ペンタン
	温度 (°C)	時間 (min)			
AlEt ₃ ^{a)}	-70	60	0.45	52	trace
" ^{a)}	50	60	0.78	57	0.21
AlEt ₂ Cl ^{a)}	50	60	0.77	47	0.02
AlEtCl ₂ ^{a)}	50	60	(0.29)	1	~0
AlEt ₃ ^{b)}	-70	60	0.975	70	~0
AlEt ₂ Cl ^{b)}	50	60	0.983	77	0.02
AlEtCl ₂ ^{b)}	50	60	—	0.3	trace

a) 1-メチルブテン-1

b) 2-メチルブテン-2

c) MB-1: 2-メチルブテン-1, MB-2: 2-メチルブテン-2

メチルブテン-2 が回収された (表 3)。

これらオレフィンの金属-エチル結合への挿入反応は、主に TiCl₃-AlEt₃ 系を用いたときに見られ、メタノール分解によって 2,3-ジメチルペンタンの生成が認められた。これは金属アルキル (VII)あるいは (X)のいずれかが生成しているものと考えられる。

これらいずれの金属アルキルから 2,3-ジメチルペンタンが生成したかは明白ではないが、2-メチルブテン-1 と 2-メチルブテン-2 の反応を比較すると、2-メチルブテン-1 を用いたときの方が多く生成していることが明らかである。このことは 2-メチルブテン-2 が直接金属-エチル結合に挿入された (VII) の金属アルキルの生成を考えることの不合理なことを示している。したがって 2-メチルブテン-1 が異性化するとき、2-メチルブテン-2 および 3-メチルブテン-1 を生成し、 α -オレフィンの 3-メチルブテン-1 が金属エチル結合に挿入して (X) の金属アルキルを生成したと考えればうまく説明できる。

3.3 シクロオクタジエン

シクロオクタジエン (COD) の異性化については Fe(CO)₅ を用いた研究⁵⁾をはじめ多くの報告があるが、Ziegler-Natta 型触媒による反応はほとんどない。Marvel ら⁶⁾は TiCl₄-Al(*i*Bu)₃ 系触媒を用いて、1,5-COD のポリマーを得たと報告しているが未反応 COD については触れていない。

TiCl₃-AlEt₂Cl 系触媒と 1,5-COD の反応では 30~50°C, Al/Ti 1~2 の反応条件では、異性化はまったく認められず、1,5-COD がそのまま未反応オレフィンとして存在しているのみである。

TiCl₃-AlEt₃, TiCl₄-AlEt₃ 系触媒においては図 3 に示したように、1,5-COD が反応時間の経過とともに減少し、1,4-COD, 1,3-COD が生成しているのが認められる。1,4-COD は比較的速やかに一定の値に達し、1,5-COD の減少とともに 1,3-COD が増加していることから、この異性化は段階的に起こっているものと考えられる。触媒のアルキルアルミニウム化合物として AlEt₃ を用いたときのみ異性化が見られる点は、池田ら⁷⁾のシスあるいはトランス重水素化エチレンの重合におけるモノマーの異性化、Schindler⁸⁾がエチレン重合中に重水素を作用させたときに、AlEt₃ を用いたときに重水素化エチレンおよびエタンが生成する

図 3 1,5-COD の異性化

○: 1,5-COD, ○: 1,3-COD, ●: 1,4-COD
 実線: TiCl₄ 1.0 mmol, AlEt₃ 3.0 mmol, 1,5-COD 1.0 ml, 全反応液量 20 ml, 40°C
 破線: TiCl₃ 5.8 mmol, AlEt₃ 6.7 mmol, 1,5-COD 1.0 ml, 全反応液量 20 ml, 50°C

と報告している事実とよく一致し、異性化の活性点としては金属ハイドライドを考えるのが妥当である。

3.4 4-メチルペンテン-1

このオレフィン は前報のプロピレンの場合と同様に TiCl₃-AlEt₃, TiCl₃-AlEt₂Cl 系触媒で容易に重合し、イソタクトポリマーを与える。金属-エチル結合への挿入反応により金属アルキル (XI), (XII) が得られる。結果を表 4 に示した。

表 4 4-メチルペンテン-1 の金属-エチル結合への挿入反応
TiCl₃ 32 mmol, AlR₃ 8.5 mmol, 4-メチルペンテン-1 18 mmol (1.4 g), 全反応液量 10 ml

AlR ₃	反応条件		生成物 (mmol)		ポリマー 収率 (%)
	温度 (°C)	時間 (min)	2,4-ジメチル ヘキサノ	2-メチル ヘプタン	
AlEt ₃	-70	60	0.001	0	20
"	0	60	0.21	0.01	70
"	80	5	0.73	0.09	7
"	80	15	1.05	0.22	60
"	80	30	1.09	0.10	50
"	80	45	0.92	0.07	80
"	80	60	0.73	0.10	69
AlEt ₂ Cl	0	60	0.18	trace	39
"	80	60	0.70	0.08	74
AlEtCl ₂	80	5	0.02	~0	—
"	80	60	0.33	0.03	—
"	80	240	0.60	0.07	—

いずれの触媒系においても第 1 級の金属アルキル (XI) が多く生成するのが認められ、前報のプロピレンの場合と同じ傾向を示している。その生成量は AlEt₃-TiCl₃ 系ではほとんど反応時間に無関係で一定であるが、固体ポリマーを与えない AlEtCl₂-TiCl₃ 系では反応時間の経過とともに増加している。

この金属アルキル (XI) の挙動は前報¹⁾のプロピレンと AlEt₃-TiCl₃ 系の反応により生成する金属アルキルの挙動に類似しており、金属アルキル (XI) は重合の中間体と考えられるものである。

3.5 シクロペンテン

シクロペンテンは WCl₆-AlEt₃ 系触媒により開環重合し、トランスポリペンタナマーを与えることが知られている⁹⁾。その重合機構は明らかでないが、シクロペンテンが系中の金属-エチル結合への挿入反応が起こるかどうかにについて検討した。

9) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.*, 76, 765 (1964).

5) J. E. Arnet, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2954 (1961).6) B. Reichel, C. S. Marvel, *J. Polymer. Sci., A*, 1, 2935 (1963).7) S. Ikeda, R. Tsuchiya, *J. Polymer Sci., B*, 3, 39 (1965).8) A. Schindler, *Makromol. Chem.*, 90, 284 (1966).

触媒とシクロペンテンの反応後、メタノール分解生成物にエチルシクロペンタンの生成を認め、金属アルキル (XIII) が生成していることが明らかになった。ガスクロマトグラフ分析によればエチルシクロペンタンより保持時間の少し短いピークが見られ、この化合物は水素添加されないことなどから飽和炭化水素と考えられ、いずれのカラムを用いたクロマトグラムもメチルシクロヘキサンの標準試料と同一の保持時間を示したことから、メチルシクロヘキサンと同定され、金属アルキル (XIII) の (XV) への異性化が考えられる。

$\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 系ではシクロペンテンのポリマーは得られなかったが、エチルシクロペンタンは得られた。またメチルシクロヘキサンはこの系では認められなかった。

図4にこれら生成物の経時変化を示した。ポリマーの得られない $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 系の反応では、エチルシクロペンタンは反応時間の経過とともに増加している。一方、重合反応が起こる $\text{WCl}_6\text{-AlEt}_3$ 系では、エチルシクロペンタンおよびメチルシクロペンタンは反応初期に極大を示すのが認められる。

これは著者らが述べてきた重合反応の中間体の金属アルキルの挙動とよく一致しており、このような金属アルキルを経てシクロ

図4 シクロペンテンの金属-エチル結合への挿入反応

○: エチルシクロペンタン, ●: メチルシクロヘキサン, ○: エチルシクロペンタン+メチルシクロヘキサン

実線: WCl_6 2.5 mmol, AlEt_3 3.0 mmol, シクロペンテン 2 ml, -30°C , 2 hr 熟成, 0°C

破線: TiCl_3 6.5 mmol, AlEt_3 3.5 mmol, シクロペンテン 2 ml, -30°C , 2 hr 熟成, 0°C

ペンテンの開環重合が進行するものと考えられる。

しかし開環した金属アルケニル (A) あるいは (B) は、それらに対応するオレフィンが系のメタノール分解によって見いだせなかったから、開環反応は比較的遅く、それに続く (A) または (B) へのシクロペンテンの挿入反応は速いものと考えられる。

$\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 系のような重合反応の起こらない系ではメチルシクロヘキサンの生成が見られなかったから、金属アルキルの異性化は重合反応と密接な関係があるものと考えられる。