— 資 料 —

オレフィン重合に関する K. Ziegler の研究紹介

Ziegler's Aluminium-Organic Synthesis in Olefine Polymerisation

松 村 茂*

Shigeru Matsumura

最近オレフィンを出発物質とする新しい有機合成法として K. Ziegler 一派の研究が注目を惹きつゝある。これについては未だ研究報告が少く全貌は明らかでないが、触媒として有機金属化合物特にアルミニウムアルキルを使用し、オレフィンから各種の重合物を得ることを主体とするものゝようであり、ポリエチレンの生成にも成功していると云われる¹⁾。

Ziegler は古くから有機アルカリ金属化合物によるジエン又はオレフィンの重合研究をおこなっており新しい合成法はこれが発展したものといわれるので、先づ前者について簡単に紹介し次にアルミニウムアルキルによるオレフィン重合について述べることにする。

I. アルカリアルキルとオレフィンとの反応

古く Ziegler はカリウムアルキルが共軛ジエン化合物又はベンゾール核に隣る二重結合に附加することを見出した²⁾³⁾。反応物が例えばブタジエンであれば附加生成物が再び反応性カリウムアルキルとなるので更にブタジエンの附加が起り、次第に高分子量の化合物を生ずる。

後に Ziegler はリチウムブチルも同様にブタジエンに附加することを見出し、生成物を水で分解して octen, dodecadien 及び更に高沸点物の混合物を得た⁴⁾。

リチウムアルキルとオレフィンとの反応についてはシクロヘキセンが試みられて不成功に終わったのみでそのまゝ見逃されていたが、比較的最近に至りエチレンもリチウムアルキルに段階的に附加することが見出された⁵⁾。しかし反応速度はブタジエンのときよりも遅い。例えば濃厚なリチウムアルキルはエチレンと 200 atm, 60°C で徐々に反応する。反応促進のため温度を上げると副反応としてリチウムアルキルの分解が起り複雑になる。

しかしジエチルエーテル溶液中では反応は比較的早くエチレン同族体の混合物を生じこれをパラアルデヒド、次で塩酸で分解すると C₁₂ 程度までの直鎖アルコールが得られる。

リチウムアルキルの分解とエチレンの附加とが理想的

* 三井化学工業株式会社 目黒研究所

におこなわれれば次のように LiH 触媒によるエチレンの重合が可能である。

しかし実際には分解生成した LiH が不溶性でその表面が副反応によつて生じた樹脂質に覆われるため反応は進行しなくなる⁶⁾。この対策として溶剤可溶性の LiAlH₄ の使用を試みこれが基となつてアルミニウムアルキルの触媒作用が見出された。

II. Al-H 結合とオレフィンとの反応

アルミニウムハイドライド、アルミニウムジアルキルハイドライド等とオレフィンとの反応については最近詳細に報告された⁷⁾。

従来オレフィンと LiAlH₄、又は AlH₃ とは反応しないと考えられており、事実常法であるエーテル溶液中開放下に還流する方法では反応は殆んど起らない。

しかし AlH₃、R₂AlH 等における Al-H 結合は 60~80°C で円滑に α-オレフィンを附加しアルミニウムトリアルキルを生じる。非対称置換エチレン (例えばイソブチレン) では反応がやゝ遅く、又分子鎖の途中に二重結合を有するオレフィンでは反応は非常に遅い。このことを利用して α-オレフィンの選択的還元が可能である。

LiAlH₄ においては LiH との complex 形成のため反応がやゝ遅くなり反応に必要な温度は 110~120°C になる。且つエチレン、α-オレフィンではテトラアルキル化合物を生じるが、イソブチレン等では反応はトリアルキル迄で停止する。

Ziegler は前記の考慮により LiH の代りに LiAlH₄ を使い 180°C でエチレンから α-オレフィンの生成に成功したが、間もなく真の触媒は LiAlR₄ であり更に AlR₃ がより有効な触媒であることを見出した。

III. アルミニウムトリアルキルによる反応⁸⁾⁹⁾

(1) アルミニウムトリアルキルとエチレンとの反応

アルミニウムトリアルキル例えば Al(C₂H₅)₃ とエチレ

ンとの間には次の 2 種の主反応が存在しこの組合せによりエチレンから出発して各種の α -オレフィンをつくる事が出来る。

(i) 成長反応

但し $al = \frac{1}{3} Al$

al-C 結合は al-H 結合と同様エチレンを附加する能力がある。たゞし後者の 60-80°C に対し al-C 結合への附加は 100-120°C で起る。反応促進のため 50-100 atm の加圧下におこなうのがよい。

なおこの反応には限界があり例えば al-isobutyl はエチレンを附加せず 120°C でエチレンにより置換されて al-ethyl とイソブチレンとを生じる。

(ii) 置換反応

置換反応はアルミニウムトリアルキルのみの存在では 120°C 以上でないと反応が遅い。しかし温度を上げると種々の副反応を生じる。

しかるに或種の物質が存在すると置換反応は著しく促進される。最も有効なのは金属ニッケルで百分の数のコロイド状ニッケルの添加により常温又は僅か加温下に迅速に反応が進む。

(2) 飽和炭化水素の合成 上の成長反応を進めると

水素が得られる。これは飽和炭化水素の便利な合成法である。しかしこの場合にはアルミニウムアルキルは厳密な意味での触媒ではない。

アルミニウムアルキルに対しエチレンの量が非常に多いときは、生成物は液状から軟い固体、さらに固体となりポリエチレンの領域に近くなる。しかしこの方法で得られるポリマーの分子量は最大 5,000 位でプラスチックとして有用な分子量 20,000 以上のものを得るには他の新しい方法が必要だとされている(未発表)。

(3) α -オレフィンの合成

(i) エチレンの二量化(ブテン-1)の合成 成長反応に対し置換反応の速度を非常に大きくして両反応を同時におこなわせると主として二量体を生じる。例えば $Al(C_2H_5)_3$ とエチレンを 180-200°C、常圧又は僅か加圧下に反応させると容易にブテン-1)を得ることが出来る。

しかし更に有利なのは微量の Ni の存在で 100-110°C で反応をおこなわせることである。此の条件では置換反応が非常に早いので多量体は殆んど生成せず又他の副反

応による収率低下も少く収量は殆んど定量的である。この際生成したブテン-1)は $Al(C_2H_5)_3$ と全く反応しない。

プロピレンも同様にこの条件では $Al(C_2H_5)_3$ と反応しない。従つてエチレンを他のオレフィンとの混合状態のまま完全に選択的に二量化することが出来る。

上記二量化反応を長時間続けておこなうと Ni の活性が次第に低下し高級オレフィンが副生するようになるが、アセチレン系炭化水素が少量存在すると Ni の活性が落ちない。それを利用して容易に連続反応が実施出来る。触媒消費量はエチレン中の不純物に左右されるが通常僅少である。

(ii) 高級 α -オレフィンの合成 成長置換両反応の速度比を一定に保つて両反応を同時におこなわせれば所望の点に分布の極大を有するような α -オレフィンの統計的混合物を得るわけであるが、実際には速度比を厳密に一定に保ち難く炭素数の分布が変化するので両反応を別個におこなうのがよい。

即ち成長反応を 100-110°C で所望の炭素数に達する迄進めた後、別の容器で Ni 存在の下に 60-70°C で置換反応をおこなう。Ni 触媒が生成オレフィンの分子内での二重結合の転位を促進し α -オレフィンの収量が減ずる困難があつたが、少量のアセチレンが共存すると完全にこれを抑制しうることが見出された。

アルミニウムトリエチルから出発しエチレンのみで反応を進めれば偶数個の炭素を有するオレフィンを得るが、アルミニウムトリプロピルから出発しエチレンで成長させプロピレンで置換すれば奇数個の炭素を有するオレフィンが得られる。

(iii) 高級オレフィンを出発物質とする合成反応 エチレン以外の α -オレフィンを出発物質とするときは上に述べたような成長反応は起らない。可能な殆んど唯一の反応はその二量化である。

二量化は 150-200°C で非常に円滑に起り、例えばプロピレンの場合生成物は 99% 迄 2-methyl-penten-(1)

で他に少量の $Al(Pr)_3$ と $CH_3-\overset{\overset{R}{|}}{C}=CH_2$ が得る。この反応は次のように推定される。

を生じる。

しかし高級オレフィンでは Al-アルキルの存在で二重結合が分子内で転位する現象を伴うため上記二量体の収率は条件により変化する。

逆に二重結合を分子の途中に有するオレフィンでも al-R の存在では平衡状態で少量の α -オレフィンを含むようになるため、このものゝ二量化により上と同じ α -オレフィンの二量体を生じる。しかし速度は α -オレフィンに比べて遙かに遅く、鎖長が C_{12} 以上になると實際上反応は起らなくなる。勿論 α -Decen では二量化は円滑に起る。

IV. アルミニウムアルキル以外の触媒との関係

既述のように Al-アルキルの触媒作用はアルカリアルキルの反応に関連してむしろ偶然の機会に発見されたものであり、従来 Mg-アルキル化合物等では知られていなかったエチレンとの反応を三族の Al に見出したことは Ziegler にも意外であつた。

しかしその後の研究の結果他の三族元素 (Ga, In), 二族元素 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) の化合物でも類似の反応例えばオレフィンの二量化が起ることが見出された⁹⁾¹⁰⁾。

Al-アルキルによるオレフィンの重合も有機金属の合成以外のものではなくこの点グリニャー反応と類似している。しかし Al-アルキルは反応中再生され純消費量は僅かである点で工業的意義が大きい。

AlCl_3 のようなフリーデル・クラフツ型触媒によりエチレンが重合することは古くから知られているが、これと AlR_3 及びその中間の R_2AlCl 等とのオレフィンに対する反応性を比較すると次の通りである⁹⁾。

	AlCl_3	$\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	$\frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}}{\text{H}_2\text{S}_2\text{Cl}}$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
エチレン	++++	++	+	++++
イソブチレン	++++++	++++	-	-

このことから Ziegler は Al-アルキルの作用がフリーデル・クラフツ型触媒とは本質的に異ると推定している。

以上 Ziegler のオレフィン重合に関する研究のうち主要なものについて簡単な紹介を試みたが、間違つた解釈もあると思われるので、誤は大方の御叱正を頂ければ幸である。

(昭和 30 年 3 月 14 日受理)

文 献

- 1) *Chem. Eng. News*, **32**, 4954, (1954); **33**, 152, (1955); R.E. Hulse, *Petro. Ref.*, (1954), 139 Aug.
 - 2) K. Ziegler, H. Bähr; *Ber.*, **61 B**, 253 (1928)
 - 3) K. Ziegler, H. Kleiner; *Ann.*, **473**, 57 (1929)
 - 4) K. Ziegler, H. Grimm u. R. Willer, *Ann.*, **542**, 90 (1940)
 - 5) K. Ziegler, H.G. Gellert; *Ann.*, **567**, 195 (1950)
 - 6) K. Ziegler; *Brennstoff Chemie*, **33**, 193 (1952)
 - 7) K. Ziegler, H.G. Gellert, H. Martin, K. Nagel J. Schneider; *Ann.*, **589**, 91 (1954)
 - 8) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **64**, 323 (1952)
 - 9) K. Ziegler, *Brennstoff Chemie*, **35**, 321 (1954)
 - 10) D.R.P. 878,560 (1953) (*Chem. Zentr.*, **1954**, 4496)
- Austria. P. 178,626 (1954) (*Ibid.*, 9624)

次 号 主 要 目 次

綜 説

最近の合成ゴムと合成繊維.....	神 原 周
ニトロ-およびアミノフルオレン類について.....	石 川 延 男 林 茂 助

資 料

溶解度測定法.....	古 崎 滋
-------------	-------

業界情勢

溶剤, 可塑剤工業概況.....	川 崎 京 市
------------------	---------