

錯体触媒による低重合の研究 (第1報)

ニッケル π 錯体によるブタジエンの環化低重合

小 野 勲
木 原 啓 一
西 田 清 人

Studies on Oligomerization by Complex Catalyst [1]

The Cyclicoligomerization of Butadiene by Nickel π Complexes

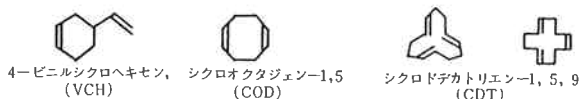
Isao Ono
Keiichi Kihara
Kiyoto Nishida

The cyclotrimerization of butadiene to trans, trans, trans-cyclooctatriene-1, 5, 9 is catalyzed by bisacrylonitrile nickel, but is not catalyzed by bisfumaronitrile nickel, biscinnamionitrile nickel, bisacrolein nickel, bisacrylylchloride nickel and cinnamoylchloride nickel.

Complexes of above bisacrylonitrile nickel, bisfumaronitrile nickel and biscinnamionitrile nickel with triphenylphosphine or triphenylphosphite catalyse the cyclicdimerization to cyclooctadiene-1, 5.

1. ま え が き

ブタジエンの環状オリゴマーとして、つぎのものが比較的容易に得られるようになった。



このうち4-ビニルシクロヘキセン (VCH) はブタジエンの熱重合によって生成するが、シクロオクタジエン-1,5 (COD) とシクロドデカトリエン-1,5,9 (CDT) は熱重合によって生成しにくい。

1954年, Reed は $\text{Ni}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$ と $\text{Ni}(\text{CO})_2 - \{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\}_2$ がブタジエンを環化重合させて COD を与えることを見出し, ジエン環状オリゴマーの新しい分野を開いた¹⁾。

また, ビスアクリロニトリルニッケルと亜リン酸エステルの反応によって得られる錯体によっても, COD が

高収率で生成することが報告されている²⁾。

一方, Wilke はポリエチレンの常圧触媒であるチーグラー型触媒によって CDT が生成することを見だし³⁾, その後, チーグラー型触媒による CDT の合成については数多くの報告がなされている^{4), 5), 6), 7), 8), 9)}。

また, 彼は $\text{Ni}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}\}_4$ (X : P, As, Sb) や $\text{Ni}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$ によるブタジエンの環状二量化と三量化も報告しているが, 詳細な点については明らかでない¹⁰⁾。

このように, ブタジエンを接触的に環化重合させて, 二量体および三量体を合成することが可能になってきたが, この接触能力をもっているものは現在までのところチーグラー型触媒と 0 価のニッケル錯体のようである。

私たちは, このようなブタジエンの環状オリゴマーの合成を目的にして, 触媒の探索をおもに 0 価のニッケル錯体について行っているが, ビスアクリロニトリルニッケルがブタジエンを環化させ, トランス, トランス, トランス-シクロドデカトリエンを選択的に合成させる

ことを見いだしたので、この結果を中心にして報告する。

2. 実験の部

[1] ニッケル錯体

(1) 試薬

ニッケルカルボニル¹¹⁾、シナモニトリル¹²⁾、フマロニトリル¹³⁾、1-シアノブタジエン¹⁴⁾は文献を参照して合成した。アクロレインは市販品を脱水精留して使用した。その他のものは市販品をそのまま使用した。

(2) 合成法

ドライアイス冷却器をつけたフラスコに、ニッケルカルボニルと有機化合物を入れ(あるものは溶媒中で)加温して反応させた。反応によって放出される一酸化炭素はガスメーターで定量した。生成した結晶は濾別し、有機溶媒で洗浄したのち減圧乾燥させた。なお、この操作はすべてチッ素気流中で行なった。

(3) 錯体

合成したニッケル錯体はつぎの6化合物である。このうち、はじめの4つは Schrauzer¹⁵⁾がはじめて合成したものであるが、あとの2つ、すなわちシナモイルクロリドニッケルとビスアクリリルクロリドニッケルは文献未記載の新しい錯体である。

(イ) ビスアクリロニトリルニッケル, $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$: 赤色微針状晶, Ni 含有率 38.5% (計算値35.6%)。

(ロ) ビスシナモニトリルニッケル, $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCN})_2$: 深紫色結晶, Ni 含有率 18.6% (計算値18.5%)。

(ハ) ビスフマロニトリルニッケル, $\text{Ni}(\text{NCCH}=\text{CHCN})_2$: 深紫色結晶, Ni 含有率 32.8%, (計算値27.3%)。

(ニ) ビスアクロレインニッケル, $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCHO})_2$: 深紫色結晶, Ni 含有率 34.3% (計算値 34.4%)。

(ホ) シナモイルクロリドニッケル, $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCl})$: シナモイルクロリド 13.6 g (0.1 mol) とニッケルカルボニル 7 g (0.04 mol) をベンゼン30 g 中で 3.5 hr 環流させた。一酸化炭素を 3.6 l 放出して反応は終わった。生成した固体を濾別し、ベンゼンで充分洗浄したのち減圧乾燥した。

濃灰色粉末, 収量8.3 g (収率, ニッケルカルボニルに対して93.2%), Ni 含有率25.1% (計算値26.1%)。有機溶剤に溶けず安定に存在する。空気に対しては急激な色の変化が見られないことから安定である。水に対しては不安定で直ちに分解し、分解生成物としてケイ皮酸を与えた。

(ヘ) ビスアクリリルクロリドニッケル, $\text{Ni}(\text{CH}_2=$

$\text{CHCOCl})_2$: アクリリルクロリド 11.0 g (0.127 mol) とニッケルカルボニル5.3 g (0.03 mol) をベンゼン 17 g 中で 6 hr 環流させた。放出一酸化炭素3.1 l。

薄茶色粉末, 収量8.1 g (収率109.5%), Ni 含有率20.2% (計算値24.5%), Cl 含有率 27.8% (計算値29.6%)。有機溶剤には溶けず安定に存在する。空気に対しても安定である。水に対しては不安定で直ちに分解する。すなわちこの錯体 1.0974 g に水 10cc を加えて分解させ、生じた固体(薄茶色, 0.4370 g)を濾別して得た黒青色の水層中の Ni と Cl を定量し, Ni 19.6%, Cl 25.9%の値を得た。

このシナモイルクロリドニッケルとビスアクリリルクロリドニッケルの構造については、放出一酸化炭素量、錯体の収量、Ni および Cl 含有量から上記のものに決定した。

(4) その他

(イ) 1-シアノブタジエンはニッケルカルボニルと反応して鉄サビ色の結晶を与えた。このものはベンゼンに溶けず安定に存在するが、空気に対しては不安定で発火した。生成物が少量のため構造の確認は行なわなかった。クロトニトリル, α -シアノシナミックアシッド, ベンゾニトリル, シアン化ベンジル, ベンゾイルクロリド, シナミックアシッド, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, 1,1-ジクロロエチレンはニッケルカルボニルと反応しなかった。

(ロ) ビスアクリロニトリルニッケルのトリフェニルホスフィン付加体, $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: ビスアクリロニトリルニッケル 1.75 g (0.01 mol) とトリフェニルホスフィン2.78 g (0.01 mol) をエーテル40cc 中で 6 hr 環流させた。赤色のビスアクリロニトリルニッケルはしだいに橙色になった。固体を濾別し、エーテルで数回洗浄したのち減圧乾燥させた。橙黄色固体, 収量 2.96 g (収率65%), Ni 含有率 17.7%, 計算値 { $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ として} 13.8%。収率, Ni 含有率からこのものはビスアクリロニトリルニッケルとそのトリフェニルホスフィン付加体の混合物であることがわかる。したがって、この方法によってはビスアクリロニトリルニッケルが有機溶媒には溶けないため、完全な付加体をつくるのは困難である。

[2] ブタジエンの重合

(1) 重合容器

ステンレス製誘導回転式オートクレーブ(内容積 300 cc)を使用した。

(2) 薬品

ブタジエン：市販品（純度99.8%）を一度蒸留して使用した。

溶媒：市販特級品をそのまま使用した。

その他：市販一級品をそのまま使用した。

(3) 重合方法と後処理

チッ素で置換したオートクレーブに、ニッケル錯体と溶媒を入れ密閉して冷却（ $-20^{\circ}\sim-30^{\circ}\text{C}$ ）させる。これにトラップで冷却秤取したブタジエンを圧入したのち所定温度で所定時間反応させた。室温に冷却させたのち未反応ブタジエンの一部を回収し、反応混合物は蒸留して残りのブタジエンと溶媒を回収し反応生成物を得た。これを分留して留出物と残留物に分けた。

(4) 生成物の確認と定量

留出物中の各成分は、ガスクロマトグラフ（充填剤：シリコン DC-550, 2.5m）によって確認定量を行なった。

(i) 4-ビニルシクロヘキセン (VCH) :

ブタジエンの熱重合¹⁶⁾によって得たものを既知物質とした。

bp₁₀₂ 67.8°C

n_D^{25} 1.4622 [$n_D^{20.1}$ 1.4653]¹⁷⁾

d_4^{25} 0.8284 [d_4^{20} 0.8320]¹⁷⁾

臭素価 測定値 293.3, 計算値 295.54

臭化物, 無色板状晶, mp. $102.0^{\circ}\sim 102.6^{\circ}\text{C}$,

無色リン片状晶, mp. $98.5^{\circ}\sim 99.8^{\circ}\text{C}$ [$69.5^{\circ}\sim 70.5^{\circ}\text{C}$]¹⁷⁾

(ii) シクロオクタジエン -1,5 (COD) :

$\text{Ni}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\}_2$ ¹⁾によって得たものを既知物質とした。

bp₁₂₇ 91.5°C [$51^{\circ}\sim 52^{\circ}/25\text{mm}$]¹⁸⁾

n_D^{25} 1.4910 [n_D^{25} 1.4910]¹⁸⁾

d_4^{25} 0.8800 [d_4^{25} 0.8760]¹⁸⁾

4 臭化物 無色かいた晶 mp. $135^{\circ}\sim 136^{\circ}\text{C}$ [$127^{\circ}\sim 128^{\circ}\text{C}$]¹⁹⁾

2,4-ジニトロベンゼンスルフェニルクロリド付加物

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{SCl}$: 鮮黄色板状晶 mp. $114.5^{\circ}\sim 115.5^{\circ}\text{C}$ [$112^{\circ}\sim 113^{\circ}\text{C}$]¹⁷⁾

(iii) t, t, t - シクロドデカトリエン-1, 5, 9 (CDT)-

無色柱状晶

bp_{9.0} $90.5^{\circ}\sim 91.0^{\circ}\text{C}$

mp. $35.0^{\circ}\sim 35.5^{\circ}\text{C}$ [34°C]⁵⁾

元素分析 C ; 88.61% (計算値88.81%)

H ; 10.95% (計算値11.19%)

分子量 (氷点降下法, 溶媒ベンゼン)

158.4 (計算値162.2)

(iv) t, t, c - シクロドデカトリエン (CDT) :

分離確認は行っていないが、市販品の t, t, c - CDT を既知物質にした。

(v) 未確認物質 (unk) :

ガスクロマトグラフによって検出された未確認物質である。

(vi) ポリマー (Poly) :

蒸留残留物は黒色のゴム状物質で、この中にはニッケル錯体が含まれているので、この量を差し引いたものをポリマー (Poly) 量とした。

つぎに生成物のガスクロマトグラムを図1, 2に示した。

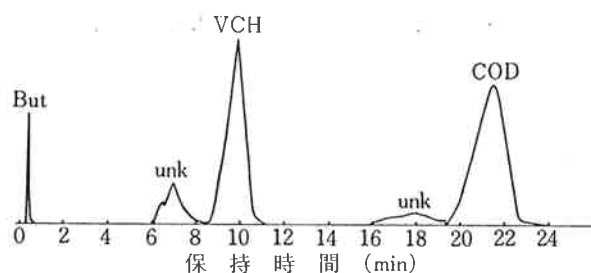


図1 生成物のガスクロマトグラム

Column : シリコン DC-550 2.5m

Temp : 100°C

Carrier : H_2 , 49cc/min

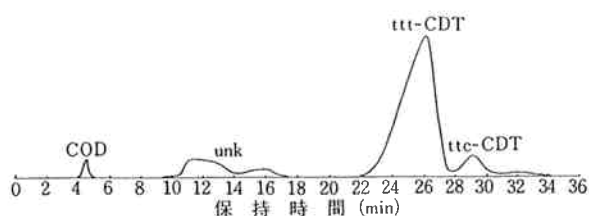


図2 生成物のガスクロマトグラム

Column : シリコン DC-550 2.5m

Temp : 150°C

Carrier : H_2 49 cc/min

3. 結果と考察

[1] ニッケル π 錯体について

ビスアクリロニトリルニッケルなどの α, β -不飽和化合物とニッケルとの錯体については、Schrauzer 等はじめて合成し、その構造についてはIRスペクトルの結

果から、 α, β -不飽和化合物の炭素-炭素二重結合の π 電子がニッケルに配位したものを提出している。またこのような錯体を生成させる配位子は、電気陰性基であるニトリル基やアルデヒド基を持った α, β -不飽和化合物である。

この Schrauzer の報告を基にして、種々の有機化合物のニッケル π 錯体の合成を試み、アルデヒド、ニトリル化合物について行なった結果から Schrauzer の考えを支持する。ハロゲン化合物は、錯体を作らないが、 $-\text{CN}$ 基とほぼ同じ電気陰性度の $-\text{COCl}$ 基を持つ α, β -不飽和化合物は、錯体を作ることがわかった。そして、

アクリリルクロリドのニッケル錯体は、 $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$ であり、シンナモイルクロリドのニッケル錯体は、 $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCl})$ であると確定した。これら酸塩化物のニッケル錯体は、ニトリルやアルデヒドの錯体と異なり空气中で安定であるが、水によってただちに分解する。この構造は、ベンゾイルクロリドが錯体を作らないこと、水によって分解することからニトリルの錯体と同じく炭素-炭素二重結合がニッケルに配位したものを提出する。

[2] ニッケル π 錯体によるブタジエンの重合
結果を表1にまとめて示した。

表 1 ニッケル π 錯体による重合結果

実験	原料 (g)			触媒	条件			反応率 (%)	選択率 (%)				
	ブタジエン	ベンゼン	触媒		触媒濃度 (wt%)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)		VCH	COD	CDT	unk	Poly
1	53	60	0.8	Ni (AN) ₂	0.70	80~100	13	77.6	5.5	1.9	76.6	2.7	13.3
2	60	60	1.2	Ni (AC) ₂	0.99	80~110	75	48	60.6	1.4	4.8	3.1	30.2
3	67	60	2.8	Ni (FN) ₂	2.16	100~135	47	67.5	71.9	0.2	0.7	3.6	22.8
4	56	60	2.5	同上	2.11	150~160	27	82	62.5	2.0	0.4	0.7	33.1
5	58	60	1.2	Ni (CN) ₂	1.01	70~84	50	4.8	64	0	0	18	18
6	60	60	2.0	Ni (CCl)	1.64	70~136	54	41.5	60.6	1.2	0.8	3.2	34.1
7	51	60	2.0	Ni (ACl) ₂	1.77	80~95	24	4.9	44	0	0	0	56

触媒

Ni(AN)₂ : ビスアクリロニトリルニッケル,

Ni(AC)₂ : ビスアクロレインニッケル,

Ni(FN)₂ : ビスフマロニトリルニッケル,

Ni(CN)₂ : ビスシンナモニトリルニッケル,

Ni(CCl) : シンナモイルクロリドニッケル,

Ni(ACl)₂ : ビスアクリリルクロリドニッケル

触媒濃度

全原料に対する重量百分率

表1からつぎのことが結論された。

- (1) ビスアクリロニトリルニッケルはブタジエンを立体規則的に環化させCDTを与える。このCDTはその94%が t, t, t-体で残りが t, t, c-体であった。
- (2) その他の錯体によってはブタジエンは接触的には重合しない。ビスシンナモニトリルニッケル (実験5) とビスアクリリルクロリドニッケル (実験7) のように反応温度が 100° 以下のときは反応率は5%である。これは同じ条件下の無触媒のときの重合結果 (反応率5.6%) と同じであることから、この2つの錯体は全然触媒作用を持っていない。一方、ビスアクロレインニッケル (実

験2), ビスフマロニトリルニッケル (実験3, 4) とシンナモイルクロリドニッケル (実験6) のように反応温度が100°C以上になるとかなり反応している。しかし、いずれの場合にも生成物はVCHとPolyであることからこれらは接触的に重合したのではなく熱的に重合したものである。

なおビスフマロニトリルニッケルによって生成したPolyはブタジエンゴムであり、これはそのIRスペクトルからシス体とトランス体の混合体であった。

- (3) このようにビスアクリロニトリルニッケルのみが接触作用を持ち、t, t, t-CDTを与えるのに対して、その

他の錯体は接触作用を持っていない。この理由は、はっきりしていないが、ブタジエンが重合するためには、まずニッケル錯体に配位し、ついで環形成して錯体より離れるものと推論すると、ニッケル錯体への配位と配位したときの立体的構造が問題になる。しかし、配位すれば重合することが推定されるので、錯体への配位が問題であろう。この考えをもとにすれば、ビスアクリロニトリルニッケルのみにブタジエンが配位しうる理由は、錯体中のニッケルとアクリロニトリルとの結合力およびその立体構造がブタジエンを配位させるのに都合よくできているためと推論した。

[3] ニッケルπ錯体—電子供与性物質系によるブタジエンの重合。

結果を表2にまとめて示した。

表2からつぎのことが結論された。

(1) ビスアクリロニトリルニッケルのトリフェニルホスフィン付加体はブタジエンの二量化重合を行なう(実験1)。しかし、この実験においては二量体のほかにCD

Tがかなり生成している。これは錯体が混合物([2]—(1)で説明)であり、この中のビスアクリロニトリルニッケルによって生成したものである。

(2) ビスアクリロニトリルニッケル・トリフェニルホスフィン付加体をあらかじめつくることなく、ビスアクリロニトリルニッケルとトリフェニルホスフィン或いはトリフェニルホスファイトを同時に作用させても二量化をおこなう(実験2, 3)。特に、トリフェニルホスファイトを用いたときCODの収率は最もよい。

(3) ビスアクリロニトリルニッケル—トリフェニルヒ素系によっては、CDTが生成することから、トリフェニルヒ素は作用していない(実験4)。またジフェニル硫黄を添加した系によってはブタジエンの重合が停止されているので、硫黄化合物は触媒毒になることが推定される(実験5)。

(4) ビスマロニトリルニッケル—トリフェニルホスファイト系は二量化重合をおこなう(実験6)。しかし、反応率が低いのでこのものの触媒活性は弱い。

表 2 ニッケルπ錯体—電子供与性物質系による重合結果

実験	原料(g)			触 媒		条 件			反応率 (%)	選 択 率 (%)				
	ブタジ エン	ベン ゼン	触媒	錯 体	添 加 物	触媒濃度 (wt%)	反応温度 (°C)	反応時 間(hr)		VCH	COD	CDT	unk	Poly
1	51	60	1.84	Ni(AN) ₂ · (P·Ph ₃)		1.63	140~150	30	93.4	20.4	34.7	22.1	6.9	16.6
2	58	60	4.69	Ni(AN) ₂	P·Ph ₃	3.82	50~75	25	95.7	32.8	51.7	6.3	3.8	5.4
3	64	60	5.06	同 上	P(OPh) ₃	3.92	80~92	6	82.2	11.7	76.7	2.3	2.8	6.5
4	50	60	4.7	同 上	As·Ph ₃	4.10	70~83	23	82.4	6.8	9.2	69.6	3.9	10.6
5	50	60	3.3	同 上	S·Ph ₂	2.91	70~83	24	3.8	20	0	0	1	79
6	50	60	3.0	Ni(FN) ₂	P(OPh) ₃	2.65	79~84	22.5	21.5	18.5	43.5	0.0	3.9	34.2
7	50	60	3.0	Ni(CN) ₂	P·Ph ₃	2.65	78~92	5	85.9	18.1	68.0	8.2	0.4	5.3
8	50	60	3.0	Ni(CN) ₂	P(OPh) ₃	2.65	77~82	5	93.2	9.9	82.4	2.6	3.6	1.5
9	54	60	3.5	Ni(ACl) ₂	P·Ph ₃	2.98	80~100	24	8.3	58	4	0.0	0.0	38

触 媒

P·Ph₃ : トリフェニルホスフィン,

P(OPh)₃ : トリフェニルホスファイト,

As·Ph₃ : トリフェニルヒ素,

S·Ph₂ : ジフェニル硫黄

Ni(AN)₂·(P·Ph₃) : [2]—(1)で合成したもの,

触 媒 量

実験2, 3, 4, 5, 7, 8は錯体:電子供与体=1:2(モル比),実験6と10は1:1(モル比)である。

触 媒 濃 度

錯体と電子供与体を触媒にし、その合計量の原料に対する重量百分率。

(5) ビスシナモニトリルニッケルトリフェニルホスフィン系 (実験7) とトリフェニルホスファイト系 (実験8) は二量化重合をおこなう。特に、トリフェニルホスファイト系はCODの選択率が82%である。

(6) ビスアクリロクロリドニッケルトリフェニルホスフィン系によっては重合しない (実験9)。

以上の結果をまとめてつぎの結論を得た。

ニッケル π 錯体—電子供与体系はブタジエンの環状二量化をおこなわせる。しかしすべての π 錯体と電子供与体が触媒にはならずつぎのものに限られる。

ニッケル π 錯体

ビスアクリロニトリルニッケル, ビスシナモニトリルニッケル, ビスフマロニトリルニッケル。

電子供与体

トリフェニルホスフィン, トリフェニルホスファイト。

またこれらの触媒活性はニッケル π 錯体に関係し, 反応の選択性は電子供与体に関係している。

活性度順位

ビスアクリロニトリルニッケル \approx ビスシナモニトリルニッケル \gg ビスフマロニトリルニッケル。

選択性順位

トリフェニルホスファイト \gg トリフェニルホスフィン。

これら二量化重合をおこなわせる真の触媒はニッケル π 錯体の電子供与体付加物である。したがって上記触媒系のみが活性を示すのはこれらの系のみがこの付加錯体をつくりうるからである。また反応の選択性は電子供与体に大きな関係を持っているが, それは付加錯体へブタジエンが配位したときの配位型をこの電子供与体が規制するためと推論した。

[4] ビスアクリロニトリルニッケルによるブタジエンの重合。

結果を表3にまとめて示した。

この結果をもとにしてつぎの点について検討した。

(1) 溶媒について。

一般に錯体触媒は溶媒によって大きな影響をうける。実験1~14はいろいろな溶媒中での結果である。このうち実験6は無溶媒の結果である。図3に反応率とCODおよびPolyの選択率を示した。

図から明らかなように, 溶媒によって反応率が大きく変化している。これらの溶媒のうち一般に炭化水素は容易に反応をおこなわせているが, 極性溶媒 ($-\text{OH}$, $=\text{C}=\text{O}$, $\equiv\text{N}$, $=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ 基を持っているもの) は反応を妨害している。しかし, クロロベンゼンとアセト

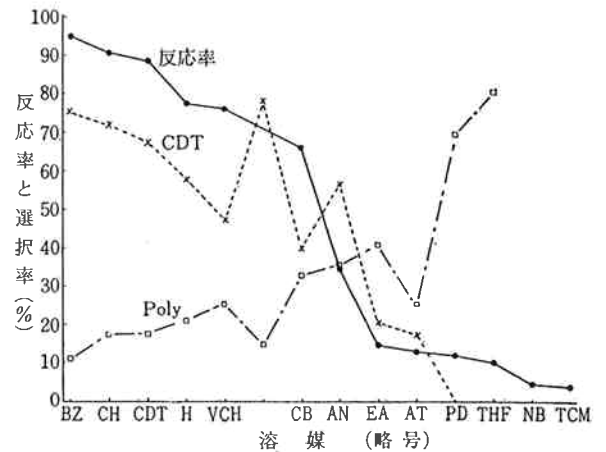


図3 溶媒と反応率, 選択率

ニトリルはあまり妨害してない。

このように, 溶媒によって反応が妨害されたり, 生成物の収率が変化しているのは, 前者の場合は極性溶媒が錯体にゆるく配位するためにブタジエンの配位が妨害されるためであり, 後者の場合はブタジエンの錯体への配位型に影響を与えるためと推論した。

また無溶媒のときは高収率でCODが生成するが, この場合は反応圧力が高くなるのではあまり好ましくない。

(2) 反応温度について。

実験15~18は反応時間24 hrの結果, 実験19~22は6 hrの結果である。図4と5に反応率とVCH, CDT, Polyの選択率を示した。

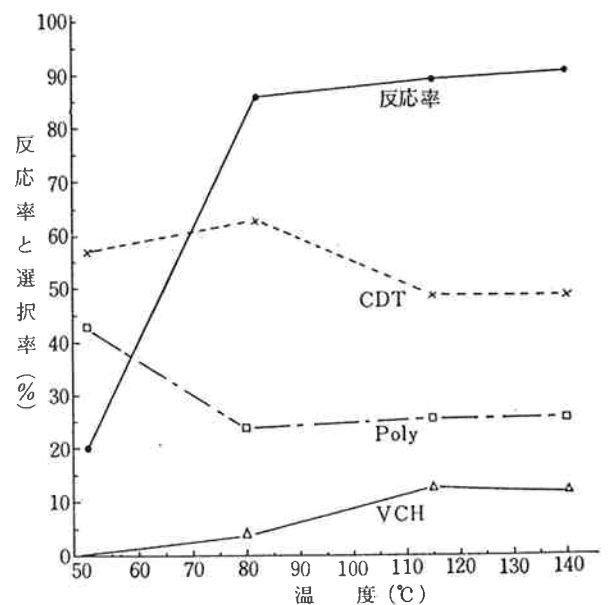


図4 温度と反応率, 選択率
(反応時間 24hr の場合)

表 3 ビスアクリロニトリルニッケルによる重合結果

実験	原料 (g)					条件				反応率 (%)	選択率 (%)				
	ブタジエン	溶媒	Ni(AN) ₂	重合禁止剤	触媒濃度 (wt%)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	攪拌速度 (rpm)	VCH		COD	CDT	unk	Poly	
1	55	Bz 60	1.1	0	0.86	70~90	22	700	95.1	3.8	3.8	75.6	5.6	11.2	
2	48	CH 60	2.0	0	1.82	78~84	24	700	91.0	6.8	2.2	72.0	1.5	17.5	
3	40	CDT40	1.5	0	1.84	93~98	6	400	88.8	6.1	4.5	67.8	4.1	17.6	
4	55	H 60	2.0	0	1.71	76~90	17	700	77.6	7.4	8.9	57.9	4.7	21.1	
5	50	VCH54	2.0	0	1.89	79~82	6	700	76.4	15.4	3.0	47.2	9.2	25.3	
6	100	0	2.0	0	1.96	79~82	6	700	71.2	3.8	2.4	78.4	0.7	14.7	
7	46	CB 60	2.0	0	1.85	73~83	24	700	66.4	14.1	7.4	40.2	5.5	32.8	
8	50	AN 60	2.0	0	1.78	78~84	24	700	34.6	7.1	0.0	56.9	0.0	36.0	
9	53	EA 60	2.0	0	1.74	73~82	26	700	14.7	10.6	6.7	20.9	21.1	40.7	
10	51	AT 60	2.0	0	1.77	78~82	24	700	14.1	25.7	29.0	17.3	2.6	25.4	
11	61	PD 50	0.9	0	0.80	70~80	24	700	12.1	30	0	0	0	70	
12	56	THF60	0.9	0	0.77	80~90	14	700	10.2	14	0	0	5	81	
13	50	NB 60	1.4	0	1.25	80~84	24	700	4.6	0	69	32	0	0	
14	50	TCM60	2.0	0	1.78	75~82	24	700	4.2	38	0	0	0	62	
15	48	Bz 60	2.0	0	1.82	50~52	24	700	19.9	0.0	0.0	57.3	0.0	42.7	
16	53	〃 60	2.0	0	1.74	80~90	24	700	86.4	3.9	3.9	66.2	2.2	23.8	
17	51	〃 60	2.0	0	1.77	108~122	24	700	89.3	13.4	5.9	49.2	5.3	36.3	
18	51	〃 60	2.0	0	1.77	135~140	24	700	90.5	12.4	7.3	49.1	4.8	26.4	
19	50	〃 60	2.0	0	1.78	66~70	6	700	19.1	0.7	2.6	63.2	1.1	32.3	
20	50	〃 60	2.0	0	1.78	80~82	6	700	84.0	4.7	5.0	71.8	1.6	17.0	
21	51	〃 60	2.0	0	1.77	108~113	6	700	84.6	6.0	5.8	62.5	1.4	24.3	
22	48	〃 70	0.6	0	0.51	150~160	8	700	59.2	83.1	2.1	2.1	0.0	12.7	
23	50	〃 60	2.0	0	1.78	77~80	5	700	83.9	4.5	4.6	72.8	2.5	15.6	
24	50	〃 60	2.0	0	1.78	79~83	4	700	82.5	4.2	5.2	74.6	2.3	13.7	
25	50	〃 60	2.0	0	1.78	78~81	3	700	54.2	3.9	2.8	68.6	2.6	22.0	
26	50	〃 60	2.0	0	1.78	79~81	2	700	36.2	3.4	1.5	66.3	1.9	27.0	
27	50	〃 60	2.0	0	1.78	78~80	1	700	5.9	0.0	0.0	34.0	0.0	64.0	
28	50	〃 60	3.0	0	2.66	92~98	3.5	700	93.2	5.4	7.5	59.5	5.3	22.3	
29	40	〃 48	2.4	0	2.50	79~82	6	500	92.4	5.0	5.7	61.9	9.1	18.3	
30	50	〃 60	1.0	0	0.90	79~83	6	700	40.3	5.6	2.7	78.4	0.4	12.9	
31	53	〃 60	0.8	0	0.70	80~100	13	700	77.6	5.5	1.9	76.6	2.7	13.3	
32	49	〃 60	0.75	0	0.68	79~81	6	700	11.5	6.5	0.9	57.0	0.9	35.2	
33	50	〃 60	0.5	0	0.45	78~84	6	700	5.6	33	0	0	0	67	
34	50	〃 60	2.0	0.2	1.78	79~84	6	700	71.3	4.5	4.8	75.2	0.2	15.2	
35	50	〃 60	2.0	0.2	1.78	78~83	6	700	76.0	4.8	5.7	72.9	1.2	15.5	
36	50	〃 60	2.0	0.5	1.78	78~83	6	700	40.2	3.8	2.2	68.8	0.9	24.5	
37	50	〃 60	2.0	1.0	1.77	79~82	6	700	8.8	4	0	0	0	96	
38	50	〃 60	2.0	0	1.78	78~83	6	100~150	84.9	5.6	4.4	70.1	3.5	16.4	
39	50	〃 60	2.0	0	1.78	78~82	6	0	3.5	15	0	0	0	85	

溶 媒

Bz : ベンゼン CH : シクロヘキサン, CDT : t.t.t- シクロドデカトリエン-1, 5, 9
H : n-ヘキサン VCH : 4-ビニルシクロヘキセン, CB : クロロベンゼン
AN : アセトニトリル EA : エタノール, AT : アセトン PD : ピリジン,
THF : テトラヒドロフラン, NB : ニトロベンゼン TCM : 四塩化炭素

重合禁止剤

実験 34, 36, 37 : p-ターシャリーブチルピロカテコール
実験 35 : 2,5-ジターシャリーブチルベンゾキノン

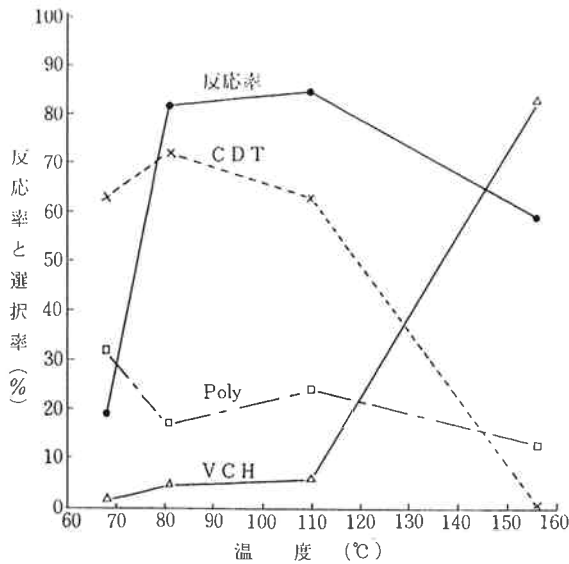


図5 温度と反応率, 選択率
(反応時間 6 hr の場合)

反応温度が最も影響を与えるのは反応速度であるが、ここでは省略し、その他のことについて検討した。実験15と19は反応率が20%以下であることから、温度70°以下では反応せず温度80°以上では容易に反応する。

反応温度が100°以上の場合に、CDTの選択率が低下する傾向がみられる。これは、CDTが二次反応をおこなわないこと(後述)と100°以上では熱重合によってVCHが生成することから、このVCHのために低下したものである。

実験22においてはVCHが生成している。この原因として触媒が熱分解したことと触媒濃度が低いことの二つが考えられる。前者については140°の場合(実験18)には触媒が分解していないことから、150°~160°においてもそれほど分解することは考えられない。後者については触媒濃度の項で述べるように低濃度では反応しない。従ってこの場合は触媒濃度が低いために接触作用がおこらず熱重合によってVCHが生成したものである。

(3) 反応時間について。

触媒濃度1.78 wt %, 温度80°の条件で反応時間について検討した。実験16, 20, 23~27の結果を図6に示した。

反応時間が3hr以下では反応率は低く、4hrで80%になり、それ以後の反応率の増加はわずかである。

CDTの選択率は4hrのとき最もよく図のような傾向がみられた。このことから、この反応は逐次反応であることが考えられるので、この点を解明するために試料を抜き出し、VCH, COD, CDTのみの生成量をガスクロマトグラフによって定量した結果(実験40)は図7のようになり、この反応は並列反応である。

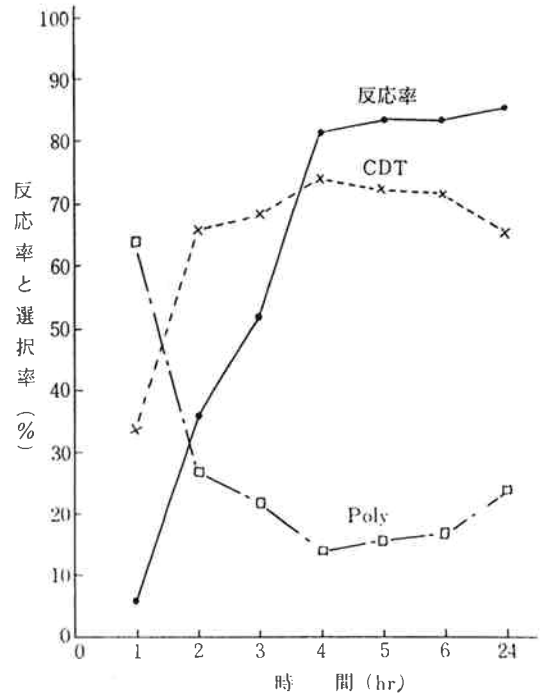


図6 反応時間と反応率, 選択率

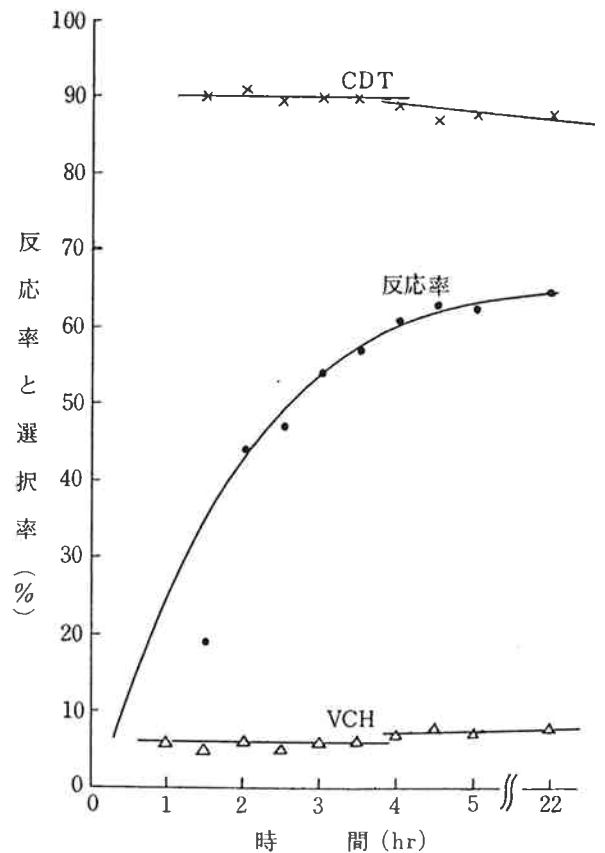


図7 反応時間と反応率, 選択率

(4) 触媒濃度について。

触媒濃度の影響について、実験20, 28~33で検討した。このうち実験28と31は反応条件が異なるので除外し、その他の結果を図8に示した。

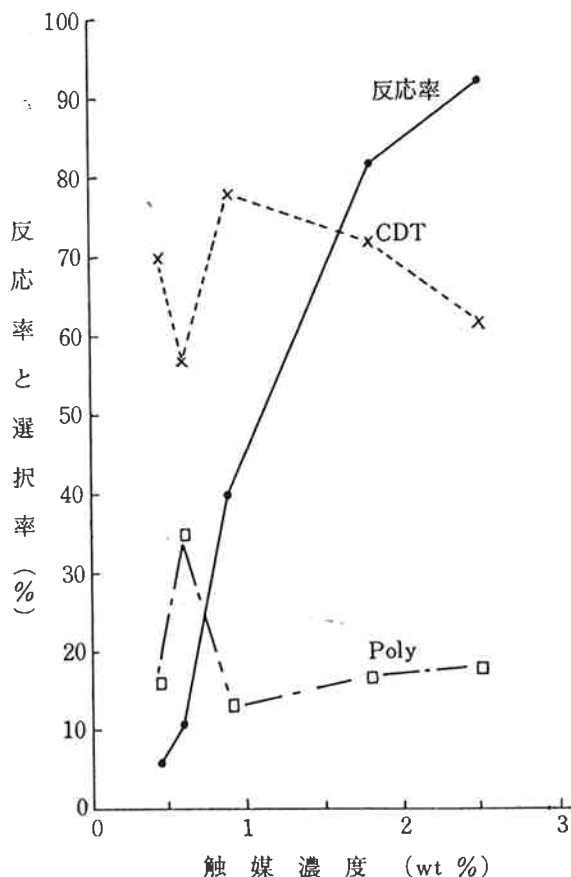


図8 触媒濃度と反応率, 選択率

触媒濃度が1%以下では反応率は低く、2%まで反応率はほぼ直線的に増加している。生成物のCDTは濃度1%のとき最もよく、それ以上では減少する傾向がみられる。

(5) 重合禁止剤について。

Polyの生成をおさえる目的で重合禁止剤の効果について調べた。

重合禁止剤として2種類用いたが、実験34と35の結果はほぼ同一であることから種類による影響はあまりない。

実験20, 34, 36, 37の結果を図9に示した。

反応率は禁止剤濃度にはほぼ反比例している。CDTの選択率は禁止剤を用いない場合に比較すると濃度0.2%のときはわずかに増加し、Polyはわずかに減少している。しかしその差は小さく、禁止剤の添加効果はあまり

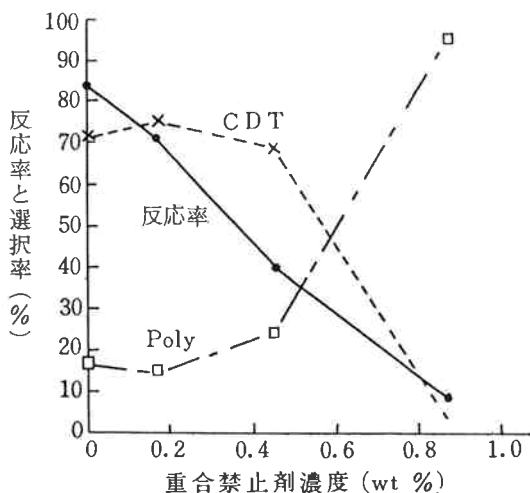


図9 重合禁止剤濃度と反応率, 選択率

期待できない。

(6) かきまぜ速度について。

触媒のビスアクリロニトリルニッケルはベンゼンなどの有機溶媒には溶けず、したがってこの反応は固-液反応であり、かきまぜ速度の影響が大きいことが予想される。

実験38は回転数が100~150 rpmの結果であり、これは700 rpmの結果とほぼ同じである。したがって、回転数100 rpm以上ではかきまぜの効果はあらわれない。

実験39はかきまぜないときの結果で、このときは予想通り反応していない。

(7) 生成物の安定性について。

VCH, COD, CDTのビスアクリロニトリルニッケルによる安定性をみるために、錯体濃度1.96 wt%, 温度95°~105°で24 hr加熱した(実験41)。その結果、各物質の回収率はそれぞれ、99.6%, 99.4%, 99.4%であり、しかも他の物質は生成していないことから、これら物質は安定に存在する。

つぎに、ブタジエン存在下におけるVCHとCDTの安定性についてみると、実験3と5の結果から、VCHとCDTはブタジエンとは反応していない。

(8) ブタジエンの追加法による実験(実験42)。

触媒3.0g, ベンゼン50g, ブタジエン49gで第1回の反応をおこなわせ、圧力が低下してからブタジエンを追加して反応を継続させた。この実験の圧力, 温度変化を図10に示した。

この反応の全反応率は93.2%, 生成物の選択率はVCH5.4%, COD7.5%, CDT59.5%, unk5.3%, Poly22.3%であった。このCDT中のt, t, t-体

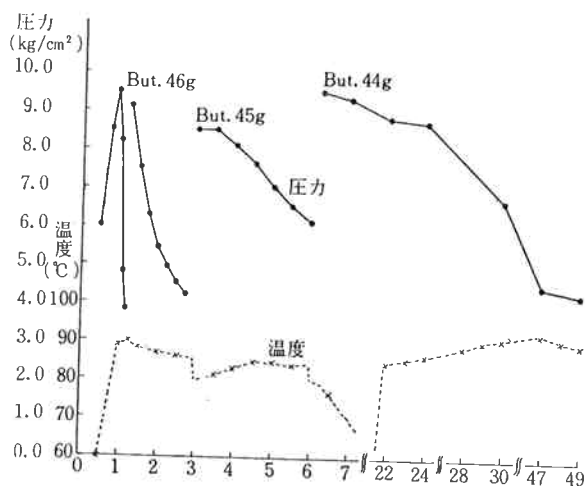


図10 ブタジエン追加法による圧力変化

は95%である。Poly のうちの34%は液状物質でブタジエン四量体と推定される。

C D T の選択率がいくぶん低下することと、四量体以上のポリマーが増加することから、触媒濃度が低下するにつれて反応様式が変化しているものと推定される。

しかし、90° 以下の温度では安定に存在し、その触媒としての寿命は明らかに保たれている。

[5] ビスアクリロニトリルニッケルによるイソプレンの重合。

イソプレン (市販品を一度蒸留したもの) 52 g をビスアクリロニトリルニッケル 1.2 g とベンゼン 60 g を用いて温度 70°~90° で 29hr 加熱したが全然反応しなかった。

イソプレンは、ブタジエンと同じ共役ジエンでありながら、そのメチル基の電子的作用によって錯体への配位がおこなわれず、反応しないものと推論した。

[6] 反応機構

ビスアクリロニトリルニッケルなどのニッケルπ錯体によるブタジエンおよびイソプレンの重合結果、錯体—電子供与体によるブタジエンの重合結果からつぎの機構を推論した。

ジエン化合物が接触的に重合するためには、まずジエンが錯体に配位し、配位したものが環を形成することによって配位力が低下して錯体を離れることが一般に言われている。

ビスアクリロニトリルニッケルは2配位の配位子欠損錯体である。したがってブタジエン2分子が配位することが可能で、こうして出来たブタジエン配位錯体に自由なブタジエンが作用して三量体のC D Tができる。このとき、t, t, t- 体のみができるのは配位したときの立体的なものによるものと推論した。

ニッケルπ錯体—電子供与体系の場合には、真の触媒はニッケルπ錯体に電子供与体1分子が付加した3配位錯体である。したがって、この錯体にはブタジエン1分子の配位が可能で、このブタジエン配位錯体に自由なブタジエンが反応して二量体ができる。

4. ま と め

ビスアクリロニトリルニッケルなどのニッケルπ錯体のブタジエンに対する六媒作用を調べ、つぎの結論を得た。

- (1) ニッケルカルボニル α, β- 不飽和酸塩化物との反応によって新しい錯体が得られた。この錯体自身およびこれに電子供与体を添加した系は、ブタジエンの重合能力を持っていない。
- (2) ビスアクリロニトリルニッケル, ビスフマロニトリルニッケル, ビスシナモニトリルニッケルとビスアクロレインニッケルのうちビスアクリロニトリルニッケルのみが、ブタジエンを立体規則的に環化重合させ、t, t, t- シクロドデカトリエン -1, 5, 9 を与える。しかし、イソプレンは重合させない。
- (3) ビスアクリロニトリルニッケル, ビスフマロニトリルニッケル, ビスシナモニトリルニッケルにトリフェニルホスフィンあるいはトリフェニルホスファイトを組合せた触媒は、ブタジエンの環状二量体であるシクロオクタジエン -1, 5 を与える。

本研究を行なうに当って元素分析, I Rスペクトルの測定は第六研究室に依頼した。ここに第六研究室の方々に感謝の意を表する。

なおこの一部は日本化学会第17年会 (昭和39年) において発表した。

文 献

- 1) H. W. B. Reed ; J. Chem. Soc., 1954, 1931.
- 2) Badische Anilin & Soda Fabrik A-G. ; 日本特許公報 昭38—8969
- 3) G. Wilke ; Angew. Chem., 69, 397 (1957)
- 4) Studiene Gesel. ; Aust. P., 219, 560 ; 日本特許公報 昭36—5718
- 5) G. Wilke ; J. Poly. Sci., 38, 45 (1959) ; 日本特許第263197号 ; Angew. Chem., 71, 574 (1959)
- 6) K. Schneider & H. Schnell ; 日本特許公報 昭37—17974
- 7) Esso Research & Eng. Co. ; Brit. P., 903, 601

- 8) Badische Anilin & Soda Fabrik A-G; 日本特許公報 昭38—6468 : 日本特許公報 昭38—15375 : Ger. P., 1,380, 547 : 1,109, 674 : 1,126, 864 (1949)
- 9) Montecatini; Bel. P., 615, 375
- 10) G. Wilke; Angew. Chem., 73, 33 (1961)
- 11) 大橋ら; 工化, 54, 354, 511 (1951)
- 12) H. Plaut & J. J. Pitter; J. Am. Chem. Soc., 73, 4076 (1951)
- 13) "Org. Synth." 30, 46
- 14) H. R. Snyder et al.; J. Am. Chem. Soc., 71, 1055
- 15) G. N. Schrauzer; Chem. Ber., 94, 642, 1403 (1961)
- 16) Esso Research & Eng. Co.; 日本特許公報 昭36—7622
- 17) Lebedew & Skawronskaja; Compt. rend., 1912[I], 1440
- 18) A. C. Cope et al.; J. Am. Chem. Soc., 72, 2510 (1956)
- 19) R. M. Eloffson; U. S. P., 2,594, 889 (Chem. Abst., 47, 608)