

β-オレフィンの異性化重合

清水 明彦

Polymerization of β-Olefins with Isomerizing to Corresponding α-Olefins

Akihiko Shimizu

An attempt to prepare high molecular weight poly-α-olefins from corresponding β-olefins has been made in the presence of coordinated anionic catalysts. In the all cases of β-olefin polymerizations, these isomerizations to approach an equilibrium isomer distribution were observed. It was also found that linear β-olefins polymerized to give polymers consisting of the repeating unit of corresponding α-olefins, but branched β-olefins failed to give any polymers. An addition of the VI or VIII group transition metallic compounds to the Vandenberg catalyst caused the polymerization of β-olefins with the isomerizing to α-olefins, while the similar addition to the Natta catalyst accelerated this polymerization process. The isomerization of butene-2 with the catalyst system containing $TiCl_3$ has been also investigated and its mechanism was discussed.

1. ま え が き

石油留分の高分子原料としての用途は漸次開発されてきたが、この中には単独では高分子になり難いものはいくつか現われてきた。例えばプロペニル誘導体などがそれである。したがって、このように重合し難いモノマーを如何にして高重合反応させるかということは合成高分子工業の現在における重要課題の一つになってきた。

このプロペニル誘導体から高重合体が得られない理由として、従来から水素引抜き反応による破壊的連鎖移動性¹⁾および置換基の立体効果²⁾の大きいことが考えられている。

では、このように重合し難いモノマーをいかにすれば高重合反応を行なわしめることができるであろうか？この方法として次の三つが考えられる。

- (1) 破壊的連鎖移動反応よりも重合の生長反応が遷移状態より大きく安定化されるような重合系を選ぶ。
- (2) 置換基の立体障害を減少させる方向にモノマーを異性化させながら重合する。
- (3) 高圧下で置換基の立体障害と破壊的連鎖移動性を減少させる。

このプロペニル誘導体の高重合体を得ることを目的と

して、さきにプロペニルクロリド異性体³⁾ならびにブテン異性体⁴⁾を用い、(1)の方法について研究し、イソ異性体と無水マレイン酸から高分子量交互共重合体を得た。また、(2)の方法により従来置換基の立体効果のために重合しないとされていたブテン-2⁵⁾が比較的高温で Natta 触媒の存在下で重合し、高分子量かつ立体規則性のポリブテン-1を生成することを報告した⁶⁾。独立に岩本および柚口⁷⁾、Symcox⁸⁾らは Ziegler-Natta 触媒によるブテン-2の重合において同様な結果を報告している。

重合終了時の回収モノマーの組成分析から、Natta 触媒存在下でブテン-2が異性化し、生成の自由エネルギーから算出したブテン-1、シスブテン-2、およびトランスブテン-2の平衡混合物に近づくことが示された⁹⁾。したがって、ブテン-2がまず立体障害の小さいブテン-1へ異性化し、しかるのちに配位アニオン機構により重合しているものと推定された。

この考え方が他のβ-オレフィンについても適用されるならば、当然β-オレフィンと平衡にある相当するα-オレフィンの濃度がブテン-1のそれと同程度またはそれ以上であれば、そのようなβ-オレフィンは Natta 触媒の存在下で重合し、相当するポリα-オレフィンを

表1 使用したオレフィンの純度および物理的性質

オレフィン	純度 %	*1 沸点 °C	*0 d ₂₉	*2 r.r.v.	オレフィンの相対組成%			
					NB-1	CB-2	TB-2	
ブテン-1 (NB-1)	97.90	-63	0.669 (-46°)	405*3	100.0	trace	trace	
シブテン-2 (CB-2)	99.16	3.6	0.635	633*3	0.0	99.6	0.4	
トランスブテン-2 (TB-2)	99.35	0.9	(-42°)	531*3	0.0	0.3	99.7	
					3 MB-1	2 MB-2	2 MB-1	
3-メチルブテン-1 (3 MB-1)	97.92	20.06	0.6272	178	98.3	0.0	1.7	
2-メチルブテン-2 (2 MB-2)	99.23	38.53	0.6623	385	99.2	0.0	0.8	
2-メチルブテン-1 (2 MB-1)	—	31.10	0.6504	303	—	—	—	
					NP-1	CP-2	TP-2	
n-ペンテン-1 (NP-1)	99.91	30.1	0.6429	332	100.0	0.0	0.0	
シスペンテン-2 (CP-2)	99.20	37.0	0.6503	420				
トランスペンテン-2 (TP-2)	—	35.9	0.6482	378	0.1	62.5	36.8	
					4 MP-1	4 MP-2	2 MP-2	2 MP-1
4-メチルペンテン-1 (4 MP-1)	99.92	54.0	0.6646	624	100.0	0.0	0.0	0.0
4-メチルペンテン-2 (4 MP-2)	99.81	58.0	0.6709	690	0.0	100.0	0.0	0.0
2-メチルペンテン-2 (2 MP-2)	—	67.0	0.6863	1065	—	—	—	—
2-メチルペンテン-1 (2 MP-1)	—	62.0	0.6820	894	—	—	—	—
					(NH-1 + TH-3)(TH-2 + CH-3)CH-2			
n-ヘキセン-1 (NH-1)	100.00	63.55	0.6734	819	100.0		0.0	0.0
シスヘキセン-2 (CH-2)		68.6	0.6845	1013				
トランスヘキセン-2 (TH-2)	99.93	67.9	0.6780	911	0.0		59.3	40.7
シスヘキセン-3 (CH-3)		67.6	0.6796	911	—		—	—
トランスヘキセン-3 (TH-3)		63.1	0.6779	819	—		—	—

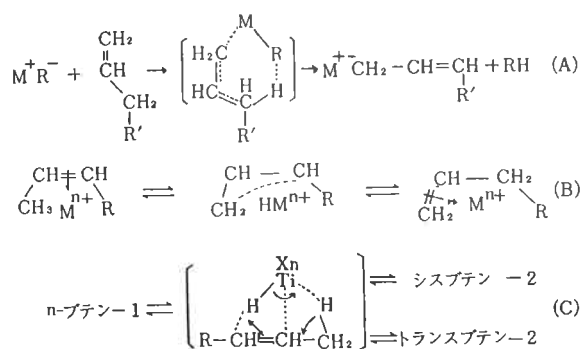
*1 文献値

*2 Relative retention volume, DMFカラム, キャリアガス: 水素, 流速30ml/min, 温度20°Cで測定。空気を基準にしたときの r.r.v. を示す。

*3 アセトニルアセトンカラム, キャリアガス: 水素, 流速 30ml/min, 温度 20°C で測定。空気を基準にしたときのを示す。

生成するであろう。また、異性化にのみ有効な第三成分の触媒系への添加は異性化重合を促進し、さらに二種以上のβ-オレフィンの異性化共重合を可能にするであろう。

C. S. Marvel ら¹⁰⁾は AlR_3-TiCl_4 による1-オクタデセンの重合において1-クタデセンの2-および3-オクタデセンへの異性化を認め、異性化が(A)のNattaの六員環遷移状態を経て進行するとした。また、岩本、柚口ら⁷⁾はブテン-2の異性化重合において、中間にπ-Allyl complexの生成を仮定した異性化機構(B)を提出した。そしてシス-トランスの異性化は触媒への吸着、脱着により起こると考えた。他方、われわれは同様にブテン-2の異性化重合において、中間にσ-Alkyl titanium complexの生成を仮定した異性化機構(C)を提出した⁶⁾。本報では、この異性化機構、異性化と重合の関係、β-オレフィンの構造と異性化重合の可能性について検討し



た結果について報告する。

2. 試料および実験方法

(1) 試薬の精製

β-オレフィンとして、シスおよびトランスブテン-2 (CB-2 および TB-2), n-ペンテン-2 (P-2 または CP-2 および TP-2), n-ヘキセン-2 (H-2 または CH-2 および TH-2), 3-メチルブテン-2 (3MB-2), 4-メチルペンテン-2 (4MP-2) および3-フェニルプロペン-2 (3PhPr-2)を使用した。また、比較のために相当するα-オレフィンも使用した。これらモノマーのうち、ブテン、ペンテン、ヘキセン、4-メチルペンテン (Matheson Co 製) は使用直前に水素化カルシウムの存在下で蒸留したものを使用した。3-メチルブテン-1 および2-メチルブテン-2 は Norris の方法¹¹⁾により第三級アミルアルコールの脱水により合成し、理論段数50段以上の精留塔を用いて数回精製分離したものを使用した。3-フェニルブ

ロペン-1 はアリルブロミドとフェニルマグネシウムブロミドから Hershberg の方法¹²⁾により合成し、2回精留したものを使用した。3-フェニルプロペン-2 は Overbrger および Saunders の方法¹³⁾によりエチルフェニルカルビノールの脱水により合成し、3回精留したものを使用した。これらのモノマーの物理的性質および純度を表1に示す。純度はガスクロマトグラフ分析により決定した。

トリエチルアルミニウム (Ethyl Corp.), 三塩化バナジウムおよび三塩化チタニウム (Stauffer Chem. Co.) は市販品をそのまま使用した。ニッケルジメチルグリオキシム (Ni (DMG)₂) は酢酸ニッケル熱アルコール溶液中にジメチルグリオキシムを投入して調製した¹⁴⁾。その他のVIおよびVIII族遷移金属化合物は市販品をそのまま使用した。

溶媒は常法により精製したものを使用した。

(2) 異性化および重合方法

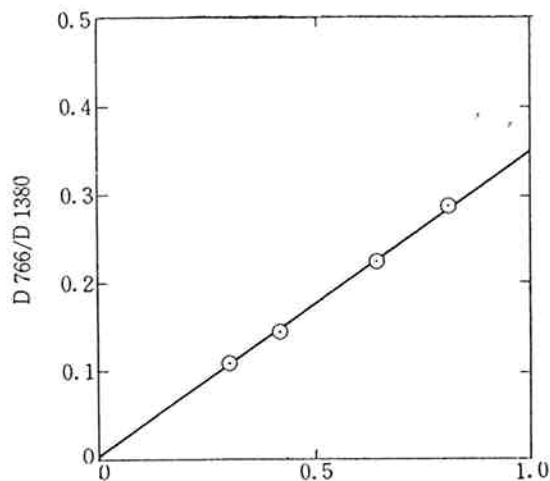
真空系への接続のほか、触媒が注射器で注入できるように工夫されたゴムセン付の硬質ガラス管に所定量の溶媒、三塩化チタニウムまたは三塩化バナジウム (アンブル入) およびVIまたはVIII族遷移金属化合物を入れる。これを真空系に接続し、脱気したのち窒素気流中で所定量のトリエチルアルミニウム溶液を注射器により管内に注入する。この封管をふりまぜて三塩化チタニウムまたは三塩化バナジウム入りアンブルを破壊し触媒を生成させる。この混合物を室温1時間熟成したのち、所定量のモノマーを蒸留またはピペットにより仕込み、封管を溶封する。

重合は所定温度の恒温槽中でふりまぜながら、また異性化は静置して所定時間行なった。反応終了後、封管を開封し、未反応モノマーの一部を採取して、その組成をガスクロマトグラフにより分析した。しかるのち、内容物を大量の塩酸-イソプロパノール混合溶液中に投入して生成ポリマーを沈澱させ、熱ヘプタン-イソプロパノール系で再沈澱させて精製した。ポリマー収率は得られた乾燥ポリマー重量から算出した。

(3) 未反応モノマー組成の分析

重合中の異性化を確認するために、重合終了後内容物の一部を表1に示す条件下でガスクロマトグラフにより分析した。異性化量はそれぞれのオレフィンの異性体の相対組成 (%) で示した。ただし、ヘキセンの場合はガスクロマトグラフによる分離が悪く、(ヘキセン-1+トランスヘキセン-3), (シスヘキセン-3+トランスヘキセン-2) およびシスヘキセン-2の3区分で表わした。

NB- (モル分率)	D 766/D1380
0	0.000
0.304	0.112
0.427	0.144
0.640	0.226
0.811	0.288



ポリマー中のブテン-1のモル分率

図1 ブテン-1-ペンテン-1共重合体組成の検量線図

[4] 生成ポリマーの分析

生成ポリマーの構造はその IR スペクトルから推定した。すなわち、ポリマー中のブテン-1 (NB-1), n-ペンテン-1 (NP-1), および n-ヘキセン-1 (NH-1) 単位の存在はそれぞれ 766cm^{-1} (エチル基), 736cm^{-1} (n-プロピル基), および 727cm^{-1} (n-ブチル基)¹⁵⁾ により確認した。

生成ポリマーの立体規則性度は熱エーテル不溶部 (wt-%) でもって表わした。生成ポリマーの $[\eta]$ はウペローデ型粘度計を用いて 135°C , テトラリン溶液の粘度測定によって決定した。

ペンテン-ブテン共重合体の組成は次のようにして作成した検量線図 (図1) により求めた。すなわち、ポリペンテン-1 (PNP-1) とポリブテン-1 (PNB-1) のいろいろな割合の混合物のフィルムを調製し、その IR スペクトルの 1380cm^{-1} と 766cm^{-1} の吸光度をベースライン法で求め、吸光度比 D_{766}/D_{1380} とフィルムの混合組成の関係から検量線を作成した。

3. 結 果

[1] β -オレフィンの構造と異性化重合

Natta 触媒による種々な β -オレフィンの異性化重合の結果を表2に示す。また、この表には相当する α -オレフィンの重合結果、および生成の自由エネルギー¹⁶⁾ から算出したそれぞれのオレフィンの熱力学的異性体分布を示した。表2から明らかなように、すべてのオレフィンは Natta 触媒により異性化を伴わずにすみやかに重合した。しかしながら、 β -オレフィンの重合では β -オレフィンが異性化し、その熱力学的平衡分布に近づくこ

とが観察された。この表から直鎖状 β -オレフィンは重合するが、分岐鎖状 β -オレフィンは重合しないことが示された。

図2に NP-1 および P-2 から得られたポリマーの IR スペクトルを示す。また、図3に NH-1 および H-2 から得られたポリマーの IR スペクトルを示す。これらの図から明らかなように、 α -および β -オレフィンから得られたポリマーの IR スペクトルは完全に一致した。すなわち、NP-1 および P-2 から得られたポリマーの IR スペクトルは、PNP-1 に固有な 736cm^{-1} のプロピル基による吸収を示し、また、NH-1 および H-2 から得られたポリマーの IR スペクトルはポリヘキセン-1 (PNH-1) に固有な 727cm^{-1} の n-ブチル基による吸収を示した。

[2] VI族およびVIII族遷移金属化合物の添加効果

(1) Natta 触媒への添加効果

表3は Natta 触媒による TB-2 の異性化重合における VI族および VIII族遷移金属化合物 (MX_n) の添加効果を示す。また $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al-MX}_n$ 触媒系の結果も示した。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al-MX}_n$ 触媒では、TB-2 の異性化が起こりその異性体の平衡混合物に近づくが、重合は起こらなかった。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al-TiCl}_3\text{-MX}_n$ 触媒では、 MX_n が、 NiCl_2 , アセチルアセトン鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{AcAc})_3$), $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, アセチルアセトンクロム (III) ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$) およびアセチルアセトンコバルト ($\text{Co}(\text{AcAc})_2$) のとき、明らかに異性化重合の促進効果が認められた。特に Fe^{III} , Co^{II} , Cr^{III} のアセチルアセトン塩および $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ 添加の場合では、その異性化速度はこれら

表2 ナッタ触媒による種々なオレフィンの異性化重合結果 (80°C)

[Ti Cl₃] = 50mmole/l, Al/Ti = 2, 室温1時間熟成,
[M] = 4.0mole/l, n-ヘプタン中

No.	オレフィン	時間 hr	収率 %	熱エーテル不溶部		重合終了時の回収オレフィンの組成 %			*1
				wt-%					
						NB	CB	TB	
1	ブテン-1*2	0.1	60.0	73.6	100.0	0.0	0.0		
2	トランスブテン-2*2	28	17.5	66.5	3.1	31.2	65.7		
3	シスブテン-2*2	28	18.0	74.9	3.5	40.9	55.6		
					(5.1	22.5	72.4)	*3	
					NP-1	CP-2	TP-2		
4	n-ペンテン-1	0.02	8.8	0.6	100.0	0.0	0.0		
5	n-ペンテン-2	28	5.1	0.0	2.7	23.7	73.6		
					(3.1	33.0	63.9)	*3	
					(NH-1+)	(TH-2+)	CH-3		
					(TH-3)	(CH-3)			
6	n-ヘキセン-1	0.5	79.6	0.0	97.8	1.8	0.4		
7	n-ヘキセン-2	28	1.9	0.0	3.0	57.5	39.5		
					((NH-1 1.8	(TH-2 41.1	8.0)	8.0)	*3
					(TH-3 41.1	(CH-3 8.0			
					3MB-1	2MB-2	2MB-1		
8	3-メチルブテン-1	9	17.8	77.7	93.9	4.0	2.1		
9	3-メチルブテン-2	28	0	—	0.1	96.0	3.9		
					(0.5	85.2	13.7)	*3	
					4MP-1	4MP-2	2MP-2	2MP-1	
10	4-メチルペンテン-1	0.25	10.6	66.3	100.0	0.0	0.0	0.0	
11	4-メチルペンテン-2	28	0	—	0.0	98.3	1.0	0.7	
					(0.5	3.7	82.6	13.2)	*3
					3PhPr-1	3PhCPr-2	3PhTPr-2		
12	3-フェニルプロペン-1*4	3.5	49.7	52.7*5	91.2	1.6	7.2		
13	3-フェニルプロペン-2*4	28	0	—	0.1	8.5	91.4		
					(0.0	15.2	84.8)	*3	

*1 ガスクロマトグラフ分析により決定された回収オレフィンの相対組成 wt-%

*2 [M] = 6.0mole/l

*3 生成の自由エネルギーから算出されたオレフィンの熱力学的平衡分布 %

*4 [M] = 3.0mole/l

*5 熱トルエン不溶部

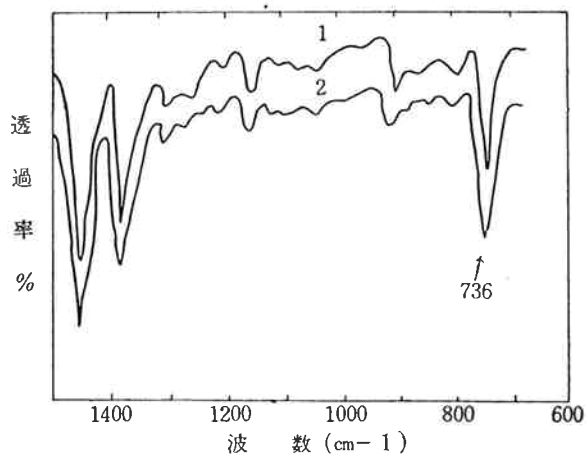


図2 ナッタ触媒により得られたポリペンテンのIRスペクトル(フィルム)

1. n-ペンテン-1 (No. 4)
2. n-ペンテン-2 (No. 5)

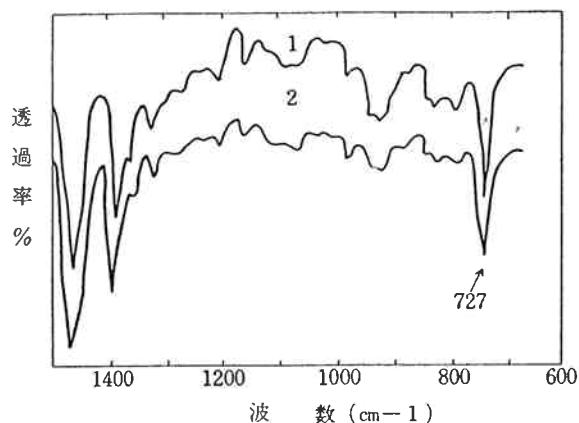


図3 ナッタ触媒により得られたポリヘキセンのIRスペクトル(フィルム)

1. n-ヘキセン-1 (No. 6)
2. n-ヘキセン-2 (No. 7)

表3 AlEt₃-TiCl₃-MX_n 触媒によるTB-2の異性化重合結果

(80°C) : TiCl₃=50mmole/l, Al/Ti=3, [M]=6.0mole/l, ヘプタン中。

No.	MX _n	MX _n /Ti	時間 hr	収率 %	Rp %/hr	熱エーテル部 不溶部		回収モノマーの組成 %		
						wt-%	[η]	NB-1	CB-2	TB-2
14	—	0	28	17.5	0.66	66.5	1.2	2.9	32.3	64.8
15	RhCl ₃	0.46	28	11.4	0.41	—	—	1.7	22.8	75.5
16	PdCl ₂	0.82	28	6.9	0.25	—	—	1.5	18.3	80.2
17	CrCl ₃	0.44	28	14.4	0.51	—	—	2.7	24.8	72.5
18	FeCl ₃	0.35	28	17.6	0.63	10.3	2.0	2.6	22.7	74.7
19	NiCl ₂	0.65	17	32.4	1.9	52.5	2.1	3.8	27.3	68.9
20	CoCl ₂	0.58	28	18.1	0.65	—	1.1	2.0	25.9	72.1
21	NiS	2.1	12	3.8	0.32	—	—	2.2	18.1	79.7
22	Ni (DMG) ₂	0.62	5	27.5	5.5	66.2	2.1	4.4	27.5	68.1
23	Ni (AcAc) ₂	0.48	26	0.8	0.02	—	—	5.4	21.2	73.4
24	Fe (AcAc) ₃	0.43	5	18.6	3.7	79.5	2.2	3.2	24.2	72.6
25	Fe (AcAc) ₃ *1	0.81	25	0	—	—	—	6.1	28.2	65.7
26	Ni (AcAc) ₂ *1	0.45	25	0	—	—	—	5.4	22.6	72.0
27	Ni (DMG) ₂ *1	0.54	25	0	—	—	—	2.1	1.9	96.0
28	Cr (AcAc) ₃	0.57	8	23.9	3.0	74.0	1.6	3.3	26.3	70.4
29	Co (AcAc) ₂	0.53	6	16.7	2.1	78.9	2.2	6.2	29.8	64.0

*1 AlEt₃-MX_n 触媒系 (Al/MX_n/Ti=3/MX_n/O)

の無添加のときの異性化速度の3~8倍であった。生成ポリマーは、そのIRスペクトルからPNB-1であることを確めた。(C₂H₅)₃Al-TiCl₃触媒により得られたポリマーに比べて、これらはポリマーの熱エーテル不溶部は、FeCl₃添加の場合を除けばほぼ同じで53~80%を示し、他方[η]は興味あることに同程度またはそれ以上の値を示した。

(2) Vandenberg 触媒への添加効果

表4はVandenberg触媒によるTB-2およびP-2の異性化重合におけるFe(AcAc)₃の添加効果を示す。また、比較のために相当するα-オレフィンの重合結果、および(C₂H₅)₃Al-Fe(AcAc)₃触媒による重合結果も合わせて示した。

(C₂H₅)₃Al-Fe(AcAc)₃触媒系ではTB-2およびP

表4 (C₂H₅)₃Al-VCl₃-Fe (AcAc)₃ 触媒によるブテンおよびペンテンの異性化重合結果 (80°C) : VCl₃=50mmole/l, Al/V=3, [ブテン]=6.0, [ペンテン]=4.0

No.	モノマー	Fe/V	時間 hr	収率 %	[η]	回収モノマー組成 %			
						n-ブタン	NB-1	CB-2	TB-2
30	NB-1	0	0.17	15.3	—	0.0	99.6	0.0	0.4
31	TB-2	0	28	~0	2.1	0.5	1.0	3.5	95.0
25	TB-2*1	0.81	25	0	—	0.6	6.1	28.2	65.1
32	TB-2	0.55	28	3.7	1.0	0.5	5.3	21.4	72.8
						n-ペンタン			
33	NP-1*2	0	0.25	39.0	2.50	0.0	100.0	0.0	0.0
34	P-2	0	28	~0	—	0.0	1.0	60.3	38.7
35	P-2*1	0.50	28	0	—	0.3	4.5	21.8	73.4
36	P-2	0.47	28	5.8	1.0	0.4	4.4	23.4	71.8

*1 (C₂H₅)₃Al-Fe (AcAc)₃ 触媒系 (Al/Fe/V=3/Fe/O)

*2 Al/V=2

表5 (C₂H₅)₃Al-VCl₃-Fe (AcAc)₃ 触媒による TB-2 と P-2 の異性化重合 (80°C) : VCl₃=50mmol/l, Al/V+Fe=3, [M_T]=4.0mole/l ヘプタン中。(M₁=TB-2, M₂=P-2)

モノマー中の [M ₁] モル %	Fe/V	時間 hr	収率 %	共重合体		回収モノマー組成 %*2				
				D ₇₆₆ /D ₁₃₈₀ *1	[M ₁] %	n-アルカン	N	C	T	
87.4	0.70	9	2.6	0.246	70.5	{ B P	0.8 0.7	4.9 5.0	27.4 25.0	66.9 69.3
69.5	0.58	17	1.9	0.192	55.0	{ B P	0.7 0.4	5.5 4.8	26.7 27.5	67.1 67.3
49.9	0.49	17	1.2	0.119	34.0	{ B P	0.5 0.6	6.9 5.3	25.1 31.0	67.5 63.1
30.8	0.38	17	0.5	0.094	27.0	{ B P	0.7 0.5	4.8 5.0	20.3 35.3	74.2 59.2
12.8	0.45	17	0.6	0.029	8.5	{ B P	1.2 0.6	6.1 6.0	22.6 31.8	70.1 61.6

*1 766cm⁻¹ (エチル基), 1380cm⁻¹ (メチル基), *2 N : n-, C : シス, T : トランス-, B : ブテン, P : ペンテン

表6 (A₂H₅)₃Al-VCl₃ 触媒による NB-1とNP-1の共重合結果 (80°C) : VCl₃=50mmole/l, Al/V=3, [M_T]=4.0mole/l, ヘプタン中, (M₁=NB-1, M₂=NP-1)

モノマー中の [M ₁] モル %	時間 hr	収率 %	共重合体		回収モノマー組成 %				
			D ₇₆₆ /D ₁₃₈₀	[M ₁]モル %	n-アルカン	N	C	T	
87.2	0.10	10.9	0.309	88.5	{ B P	0.0 0.6	99.6 99.4	0.0 0.0	0.4 0.0
70.0	0.13	2.7	0.254	73.0	{ B P	0.0 0.0	99.4 100.0	0.2 0.0	0.4 0.0
49.7	0.13	3.2	0.179	51.5	{ B P	0.0 0.0	98.5 100.0	0.3 0.0	1.2 0.0
28.2	0.13	7.6	0.123	35.5	{ B P	0.0 0.0	99.5 100.0	0.1 0.0	0.4 0.0
11.7	0.13	9.9	0.067	19.0	{ B P	0.1 0.0	99.5 100.0	0.1 0.0	0.3 0.0

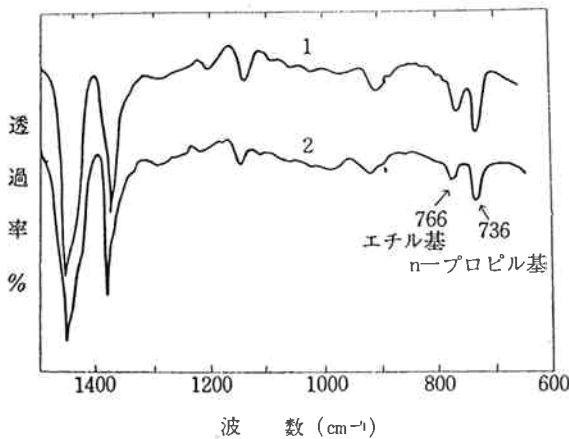


図4 プテンーペンテン共重合体のIRスペクトル
 1. NB-1-NP-1共重合体 (NB-1 51.5モル%)
 2. TB-2-P-2 共重合体 (NB-1 34.0モル%)

一2の重合は起こらず、これらの異性化のみが起こりその平衡混合物に近づいた。 $(C_2H_5)_3Al-VCl_3$ 触媒系ではNB-1およびNP-1の重合は起こるが、TB-2およびP-2の異性化および重合は起こらなかった。しかしながら、この二つの触媒系を組合せた $(C_2H_5)_3Al-VCl_3-Fe(AcAc)_3$ 触媒では明らかにTB-2およびP-2の異性化と重合が認められた。

[3] β -オレフィンの異性化共重合

表5は $(C_2H_5)_3Al-VCl_3-Fe(AcAc)_3$ 触媒によるTB-2とP-2の異性化共重合結果を示す。また、この表には生成ポリマーの吸光度比 D_{766}/D_{1380} および図1の検量線から求めた共重合組成(モル%)を示した。また、比較のために $(C_2H_5)_3Al-VCl_3$ 触媒の存在下で行なったNP-1とNB-1の共重合結果を表6に示す。

表5から明らかなように、重合中、両モノマーの異性化は起こり、それぞれの平衡混合物組成に近づいた。生成ポリマーは無色ゴム状でベンゼン可溶であった。生成ポリマーのIRスペクトルを図4に示す。

明らかにエチル基による $766cm^{-1}$ の吸収およびプロピル基による $736cm^{-1}$ の吸収が認められ、これらポリマーがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であること

表7 プテン (M_1) の共重合における r_1, r_2 値

No.	M_1	M_2	r_1	r_2
1	NB-1	NP-1	0.57	0.93
2	TB-2	P-2	0.28	1.12

が示された。図5に共重合組成曲線を示す。また、表7

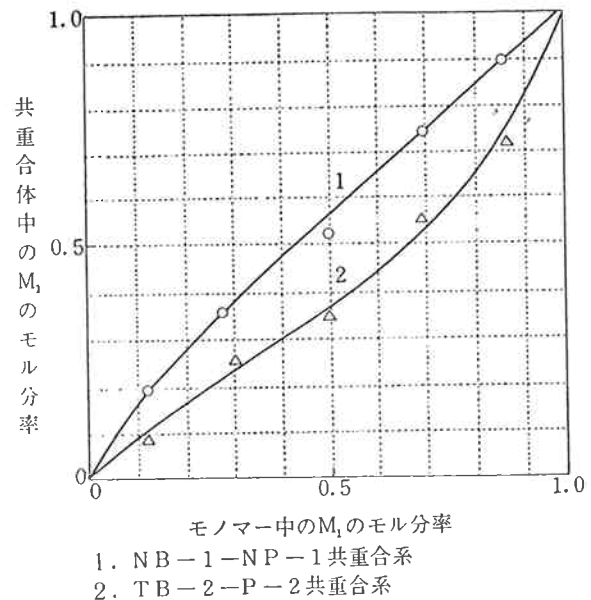


図5 共重合組成曲線 (80°C)

に Fineman-Ross 法¹⁷⁾により図5から求めたモノマー反応性比 r_1, r_2 値を示す。

[4] β -オレフィンの異性化機構

(1) $TiCl_3$ による異性化

表8に60°, 70°, および80°CにおけるTB-2の異性化量—反応時間の結果を示す。また、これらの結果を図6, 7, および8に示す。表8によると $TiCl_3=50mmole/l$ の場合、n-ブタンの生成は認められないが、 $TiCl_3=200mmole/l$ (80°C) では明らかにn-ブタンの生成が認められた。また、TB-2からNB-1への異性化およびTB-2からCB-2への異性化は同時に行なわれ、その速度は反応温度と共に増加した。これらの系ではいずれの場合にもメタノール不溶性のポリマーは生成しなかった。

表9に異性化速度とその活性化エネルギーを示す。また、TB-2の異性化のアルレニウスプロットを図9に示す。

(2) $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$ による異性化

表10に60°, 70°, および80°CにおけるTB-2の異性化量—反応時間の結果を示す。また、これらの結果を図10, 11, および12に示す。表10によると、60°Cおよび70°Cではn-ブタンの生成はほとんど認められないが、80°Cではn-ブタンの生成が認められた。また、TB-2からNB-1への異性化およびTB-2からCB-2への異性化は同時に行なわれ、その速度は反応温度と共に増加した。これらの系ではいずれの場合もポリマーの生成が認められた。

表11に80°CにおけるCB-2の異性化量—反応時間の

表8 TiCl₃ によるトランスブテン-2の異性化結果; [TiCl₃]=50mmole/l, [M]=6.0 molc/l, n-ヘプタン中。

No.	温度 °C	時間 hr	反応終了後回収されたモノマーの組成 %			
			n-ブタン	NB-1	CB-2	TB-2
37	60	0	0.4	0.1	1.6	97.9
38		20	0.4	0.4	3.0	96.2
39		30	0.3	0.4	3.7	95.6
40		50	0.4	0.6	4.5	94.5
37	70	0	0.4	0.1	1.6	97.9
41		20	0.4	0.5	3.2	95.9
42		30	0.4	1.2	5.6	92.8
43		40	0.4	1.2	5.3	93.1
44		50	0.4	1.6	7.5	90.5
37	80	0	0.4	0.1	1.6	97.9
45		10	0.4	0.6	2.6	96.4
46		20	0.4	1.1	5.6	92.8
47		30	0.5	1.3	6.1	92.1
48		50	0.5	1.7	7.3	90.5
49		80*	0	0.3	0.0	0.4
50	2		0.3	0.1	0.5	99.1
51	7		0.4	1.0	3.7	94.9
52	20		0.4	2.2	7.6	89.8
53	52		0.6	3.9	15.6	79.9

* TiCl₃=200mmole/l

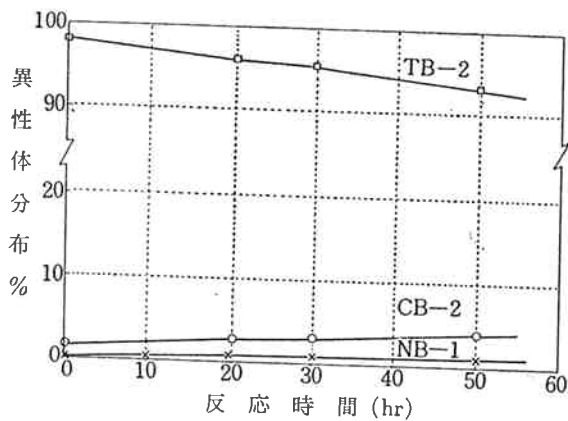


図6 TiCl₃ によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 (60°)

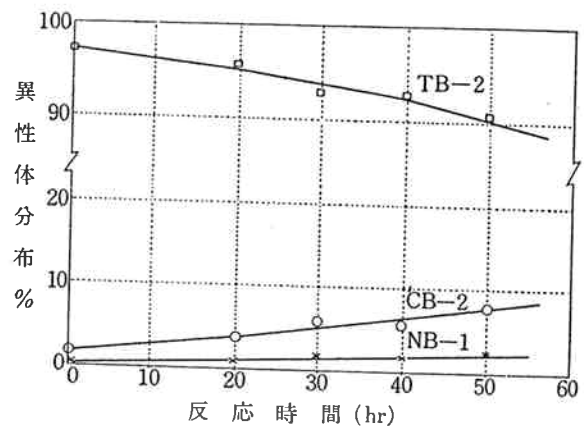


図7 TiCl₃ によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 (70°)

結果を示す。

表9に異性化速度とその活性化エネルギーを示す。また、TB-2の異性化のアルレニウスプロットを図13に示す。

- (3) (C₂H₅)₃Al-Ti(OC₄H₉)₄ による異性化
表12は (C₂H₅)₃Al-Ti(OC₄H₉)₄ 触媒による

4MP-1の異性化量—反応時間の結果を示す。

これによると、反応の進行につれてポリマーおよび2-メチルペンタンが生成し、同時に4MP-1から4MP-2への異性化が起こった。反応開始後5時間では4MP-2からさらに一つ内側に二重結合が移動した2MP-2が生成しはじめた。さらに二重結合が移動した2MP-1は

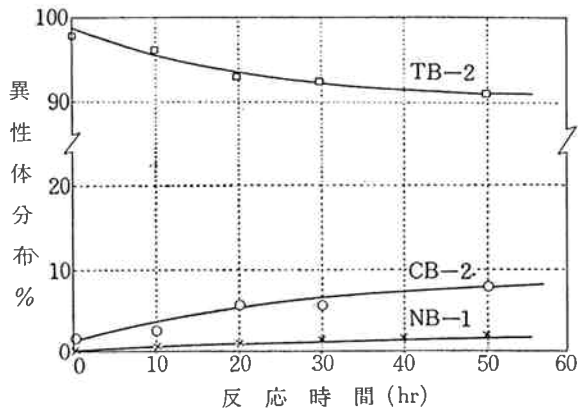


図8 TiCl₃ によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 (80°)

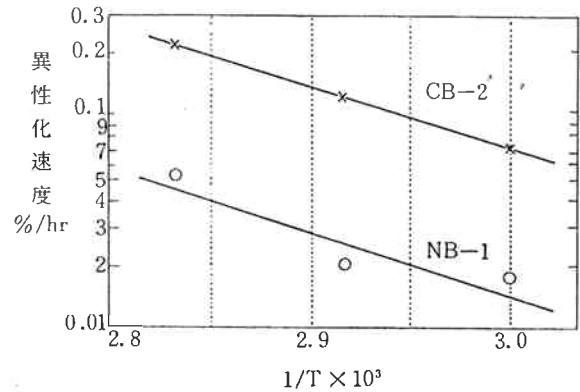


図9 TiCl₃ によるトランスブテン-2の異性化のアルレニウスプロット

表9 トランスブテン-2の異性化速度と活性化エネルギー

触媒系	温度 °C	異性化速度 %/hr		活性化エネルギー (Kcal/mol)	
		TB-2→NB-1	TB-2→CB-2	TB-2→NB-1	TB-2→CB-2
TiCl ₃	60	0.017	0.07	14	14
	70	0.020	0.12		
	80	0.054	0.22		
(C ₂ H ₅) ₃ Al-TiCl ₃	60	0.1	0.3	14	16
	70	0.2	0.5		
	80	0.3	1.3		

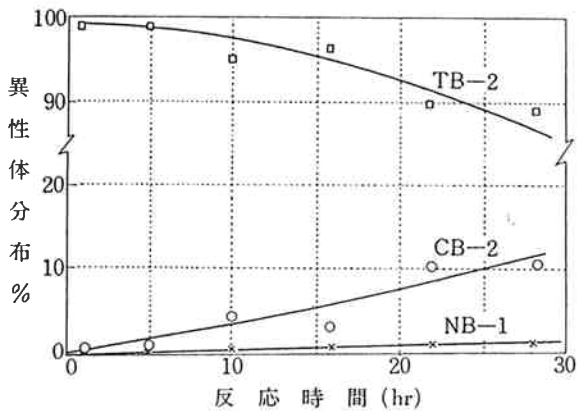


図10 (C₂H₅)₃Al-TiCl₃ によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 (60°C)

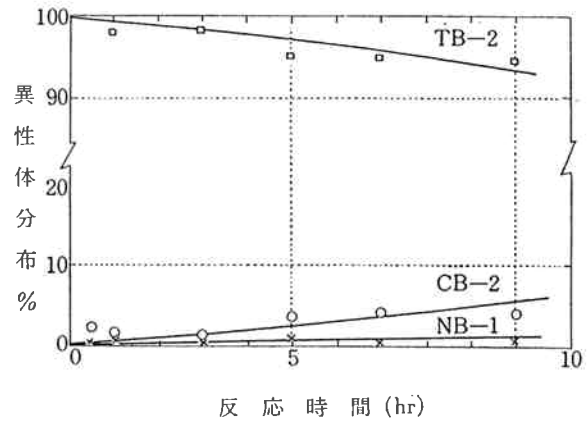


図11 (C₂H₅)₃Al-TiCl₃ によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 (70°C)

反応開始後100時間経過しても1%未満であった。反応開始後100時間経過した時の4MP-2の濃度は約90%に達し、80°Cにおける4MP-2の熱力学的平衡値3.7%をはるかにうわまわった。

4. 考察

Natta 触媒の存在下で全てのα-オレフィンが異性化

を伴わずに容易に重合したが、β-オレフィンの重合ではβ-オレフィンは異性化しその熱力学的平衡分布に近ずいた(表2)。この場合、直鎖状β-オレフィンは重合して相当するポリα-オレフィンを生成するが(図2, 3), 分岐鎖状β-オレフィンは重合しなかった。このβ-オレフィンの異性化と重合は触媒系のAl/Ti比の

表10 (C₂H₅)₃Al-TiCl₃ によるトランスブテン-2の異性化結果：
[TiCl₃]=50mmole/l, Al/Ti=2.0, 室温1時間熟成, [M]=6.0
mole/l, n-ヘプタン中。

No.	温度 C	時間 hr	ポリマー 収率 %	反応終了後回収されたモノマー組成 %				
				n-ブタン	NB-1	CB-2	TB-2	
49	60	0	—	0.3	0.0	0.4	99.3	
54		1	trace	0.4	0.0	0.5	99.1	
55		5	trace	0.4	0.0	0.6	99.0	
56		10	0.4	0.4	0.7	3.7	95.2	
57		16	0.0	0.4	0.6	3.1	95.9	
58		22	2.8	0.4	0.4	10.3	88.9	
57		28	2.4	0.5	1.1	10.0	88.4	
49		70	0	—	0.3	0.0	0.4	99.3
60	0.5		0	0.5	0.5	1.9	97.1	
61	0.8		0	0.4	~ 0	2.6	97.0	
62	1		~ 0	0.4	0.3	1.4	97.9	
63	3		trace	0.4	0.2	1.1	98.3	
64	5		0.2	0.4	0.8	4.0	94.8	
65	7		0.3	0.4	0.4	4.3	94.9	
66	10		0.5	0.4	0.6	4.1	94.9	
49	80		0	—	0.3	0.0	0.4	99.3
67			0.1	0	0.4	0.6	0.8	98.2
68		0.5	~ 0	0.4	0.7	0.9	98.0	
69		1	trace	0.4	0.6	1.1	97.9	
70		3	1.7	0.5	0.9	7.9	90.7	
71		5	3.1	0.5	1.5	9.8	88.2	
72		10	2.8	0.5	2.1	13.5	84.0	
73		16	4.9	0.5	2.2	17.0	80.3	
74		22	6.2	0.6	2.3	18.9	78.2	

表11 (C₂H₅)₃Al-TiCl₃ によるシスブテン-2の異性化結果
(80°C) [TiCl₃]=50mmole/l, Al/Ti=2.0, 室温1時間
熟成, [M]=6.0 mole/l, n-ヘプタン中。

No.	時間 hr	ポリマー 収率 %	反応終了後回収されたモノマー組成 %			
			n-ブタン	NB-1	CB-2	TB-2
75	0	—	0.3	0.0	99.2	0.5
76	0.2	0	0.4	0.1	99.2	0.3
77	1	trace	0.4	0.1	98.6	0.9
78	3	trace	0.3	0.5	96.3	2.9
79	10	1.7	0.3	2.0	86.5	11.2
80	16	3.5	0.3	3.1	73.9	22.7
81	28	18.0	0.5	3.5	40.8	55.2

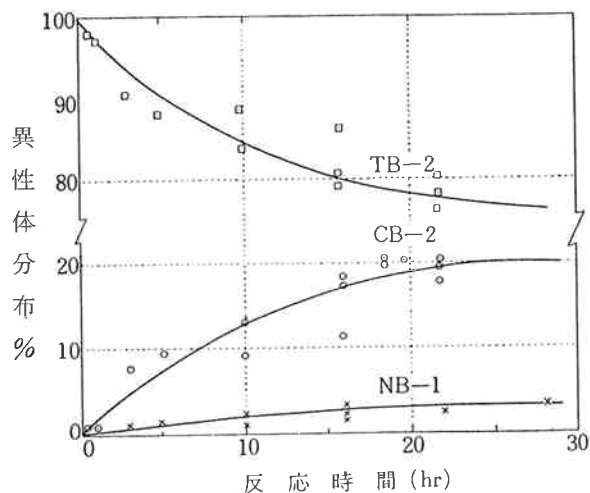


図12 $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$ によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 ($80^\circ C$)

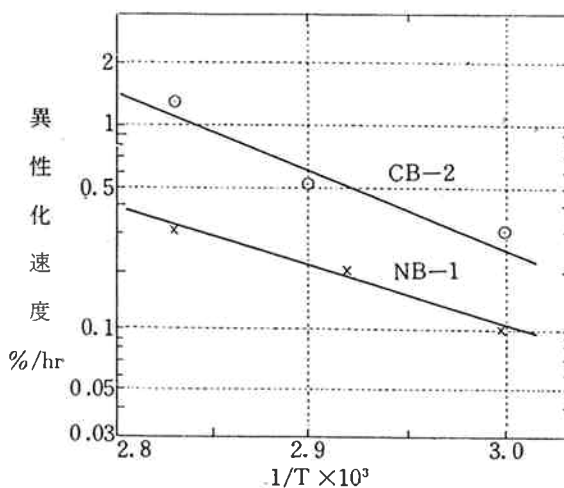


図13 $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$ によるトランスブテン-2の異性化のアレニウスプロット

表12 $(C_2H_5)_3Al-Ti(OC_4H_9)_4$ 触媒による4-メチルペンテン-1の異性化重合 ($80^\circ C$) : $[Ti(OC_4H_9)_4]=50mmole/l$, $Al/Ti=3$, 室温1時間熟成, $[M]=4.0mole/l$, n-ヘプタン中。

No.	時間 hr	収率 %	重合終了時の回収モノマー組成 %				
			2-メチル ペンタン	4MP-1	4MP-2	2MP-2	2MP-1
82	0	0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
83	0.17	0.2	0.7	90.4	8.7	0.1	0.1
84	0.5	0.5	0.7	84.2	14.9	0.1	0.1
85	5	0.9	1.5	11.2	85.5	1.1	0.7
86	25	1.1	1.5	5.1	89.2	3.4	0.8
87	100	1.5	1.9	0.0	89.9	7.2	0.9

減少および有機アルミニウム化合物のカチオン性の増加 ($(C_2H_5)_3Al \rightarrow C_2H_5AlCl_2$) と共に抑制された。¹⁸⁾

Kennedy ら¹⁹⁾ および Ketley²⁰⁾ は分岐鎖状 α -オレフィンのカチオン重合において、生長カチオンはハイドライドイオンの移動により安定なカルボニウムイオンへ異性化することを報告した。この型の異性化は直鎖状 α -オレフィンよりも分岐鎖 α -オレフィンにおいてより起こり易いように思われる。

しかしながら、配位アニオン重合においては β -オレフィンはその重合に先立ってまず α -オレフィンへ異性化し、しかるのちに普通のビニル重合により α -オレフィンのみが重合し、ポリ α -オレフィンを生成した。この場合、 β -オレフィンは α -オレフィンに比べて表2に示されたように熱力学的に安定であり、かつ立体障害も大きい。Natta 触媒の存在下でブテン-2はブテン-1または他の α -オレフィンと共重合しないことが知られている故に⁵⁾、これらの結果は置換基の立体効果が β -オレフィ

ンの異性化重合の律速因子であることを支持している。

既報⁶⁾のブテン-2の異性化重合において、その異性化が重合の律速であることを見出した。しかしながら、相当する α -オレフィンの平衡濃度が比較的高い直鎖状 β -オレフィンでは異性化重合したが、相当する α -オレフィンの平衡濃度が低い分岐鎖状 β -オレフィンは重合しなかった。この事実は、 β -オレフィンの異性化重合においては α -オレフィンの平衡濃度が重合の活性点の近傍において、その重合が進行するに充分なだけ存在する必要があることを示している。このことは表10のトランスブテン-2の異性化において、ブテン-1の濃度が1%程度に達しないとポリブテン-1を生成しない事実からも支持されるであろう。

Sladkov²¹⁾ は AlR_3-Ni stearate 触媒の存在下でブテン-2がブテン-1へ異性化し、生成したブテン-1が二量化されることを認めた。Erasova ら²²⁾ は $(C_2H_5)_3Al-CrCl_3$ 触媒によるブテン-1の重合において、ブテン-1の