

# $\beta$ -オレフィンの異性化重合

清水 明彦

Polymerization of  $\beta$ -Olefins with  
Isomerizing to Corresponding  $\alpha$ -Olefins

Akihiko Shimizu

An attempt to prepare high molecular weight poly- $\alpha$ -olefins from corresponding  $\beta$ -olefins has been made in the presence of coordinated anionic catalysts. In all cases of  $\beta$ -olefin polymerizations, these isomerizations to approach an equilibrium isomer distribution were observed. It was also found that linear  $\beta$ -olefins polymerized to give polymers consisting of the repeating unit of corresponding  $\alpha$ -olefins, but branched  $\beta$ -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  $\beta$ -olefins with the isomerizing to  $\alpha$ -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が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<sup>1)</sup>および置換基の立体効果<sup>2)</sup>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で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<sup>3)</sup>ならびにブテン異性体<sup>4)</sup>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-2<sup>5)</sup>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<sup>6)</sup>。独立に岩本および袖口<sup>7)</sup>、Symcox<sup>8)</sup>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<sup>9)</sup>。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。

この考え方方が他の $\beta$ -オレフィンについても適用されるならば、当然 $\beta$ -オレフィンと平衡にある相当する $\alpha$ -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 $\beta$ -オレフィンはNatta触媒の存在下で重合し、相当するポリ $\alpha$ -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 イ ソ	純 度 %	沸 点 °C	*1 d 29	*0 r.r.v.	*2	オレフィンの相対組成%		
ブ テ (NB-1)	97.90	-63	0.669 (-46°)	405*3	100.0	trace	trace	
シ ス ブ デ (CB-2)	99.16	3.6	0.635	633*3	0.0	99.6	0.4	
ト ラ ヌ ス ブ テ (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 (NP-1)	99.91	30.1	0.6429	332	100.0	0.0	0.0	
シ ス ペンテ (CP-2)	99.20	37.0	0.6503	420	0.1	62.5	36.8	
ト ラ ヌ ス ペンテ (TP-2)	—	35.9	0.6482	378	4 MP-1	4 MP-2	2 MP-2	2 MP-1
4-メチルペンテ (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 (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 (2 MP-2)	—	67.0	0.6863	1065	—	—	—	—
2-メチルペンテ (2 MP-1)	—	62.0	0.6820	894	—	—	—	—
					(NH-1 + TH-3)(TH-2 + CH-3)CH-2			
n-ヘキセ (NH-1)	100.00	63.55	0.6734	819	100.0	0.0	0.0	0.0
シ ス ヘキセ (CH-2)		68.6	0.6845	1013	0.0	59.3	40.7	
ト ラ ヌ ス ヘキセ (TH-2)	99.93	67.9	0.6780	911	—	—	—	
シ ス ヘキセ (CH-3)		67.6	0.6796	911	—	—	—	
ト ラ ヌ ス ヘキセ (TH-3)		63.1	0.6779	819	—	—	—	

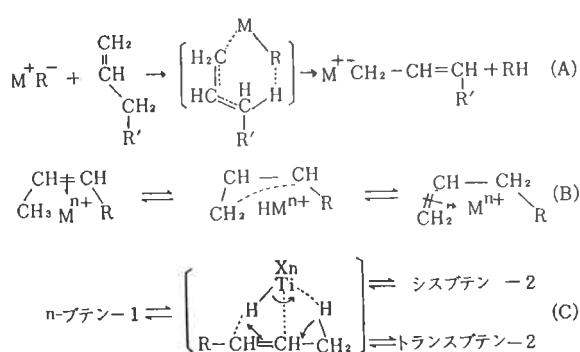
\*1 文 献 値

\*2 Relative retention volume, DMFカラム, キヤリアガス: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, キヤリアガス: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 $\beta$ -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<sup>10)</sup>は  $\text{AlR}_3\text{-TiCl}_4$  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、袖口ら<sup>7)</sup>はブテン-2 の異性化重合において、中間に  $\pi$ -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 $\rightleftharpoons$ 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  $\sigma$ -Alkyl titanium complex の生成を仮定した異性化機構(C)を提出した<sup>6)</sup>。本報では、この異性化機構、異性化と重合の関係、 $\beta$ -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

$\beta$ -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 (3 MB-2)、4-メチルペンテン-2 (4 MP-2) および 3-フェニルプロペーン-2 (3 PhPr-2) を使用した。また、比較のために相当する $\alpha$ -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<sup>11)</sup> 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

ロペーン-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<sup>12)</sup> により合成し、2 回精留したものを使用した。3-フェニルプロペーン-2 は Overberger および Saunders の方法<sup>13)</sup> 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 ( $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ ) 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<sup>14)</sup>。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に、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 (アンプル入) 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。この封管をふりませて三塩化チタニウムまたは三塩化バナジウム入りアンプ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、封管を密封する。

重合は所定温度の恒温槽中でふりませながら、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殿させ、熱ヘプタン-イソプロパノール系で再沈殿させて精製した。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

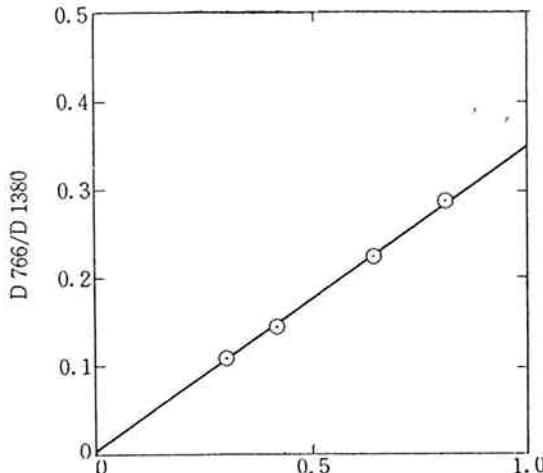


図1 ブテン-1-ペンテン-1共重合体組成の検量線図

#### [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  $766\text{cm}^{-1}$  (エチル基),  $736\text{cm}^{-1}$  (n-プロピル基), および  $727\text{cm}^{-1}$  (n-ブチル基)<sup>15)</sup> 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 [η] はウベローデ型粘度計を用いて  $135^\circ\text{C}$ , テトラリン溶液の粘度測定によって決定した。

ペンテン-1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  $1380\text{cm}^{-1}$  と  $766\text{cm}^{-1}$  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] $\beta$ -オレフィンの構造と異性化重合

Natta 触媒による種々な  $\beta$ -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  $\alpha$ -オレフィンの重合結果、および生成の自由エネルギー<sup>16)</sup>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、 $\beta$ -オレフィンの重合では  $\beta$ -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  $\beta$ -オレフィンは重合するが、分岐鎖状  $\beta$ -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のように、 $\alpha$ -および  $\beta$ -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  $736\text{cm}^{-1}$  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  $727\text{cm}^{-1}$  の n-ブチル基による吸収を示した。

#### [2] VI族およびVII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VII族遷移金属化合物 ( $\text{MX}_n$ ) の添加効果を示す。また  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{MX}_n$  触媒系の結果も示した。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{MX}_n$  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。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{TiCl}_3-\text{MX}_n$  触媒では、 $\text{MX}_n$  が、 $\text{NiCl}_2$ 、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  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  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)

$[TiCl_3] = 50\text{mole/l}$ ,  $Al/Ti = 2$ , 室温1時間熟成,  
 $[M] = 4.0\text{mole/l}$ , n-ヘプタン中

No.	オレフィン	時 間 hr	收 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-%		
1	ブテン-1*2	0.1	60.0	73.6	NB 100.0	CB 0.0 TB 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 (5.1) NP-1 CP-2	40.9 22.5 TP-2 72.4) *3
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 (3.1) ( $\frac{NH-1+}{TH-3}$ ) ( $\frac{TH-2+}{CH-3}$ )	23.7 33.0 73.6 63.9) *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 (( $\frac{NH-1}{TH-3}$ ) 1.8 41.1 41.1 8.0) 3MB-1 2MB-2 2MB-1 8.0) *3	57.5 8.0) 39.5 13.7) *3
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 0.5 4MP-1 4MP-2 2MP-2 2MP-1	96.0 85.2 13.7) 3.9 13.7) 0.0
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 0.5 3.7 82.6 3PhPr-1 3PhCPr-2 3PhTPr-2	98.3 1.0 0.7 13.2)*3 13.2)*3
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-フェニルプロベン-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  $[M] = 6.0\text{mole/l}$

\*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  $[M] = 3.0\text{mole/l}$

\*5 热トルエン不溶部

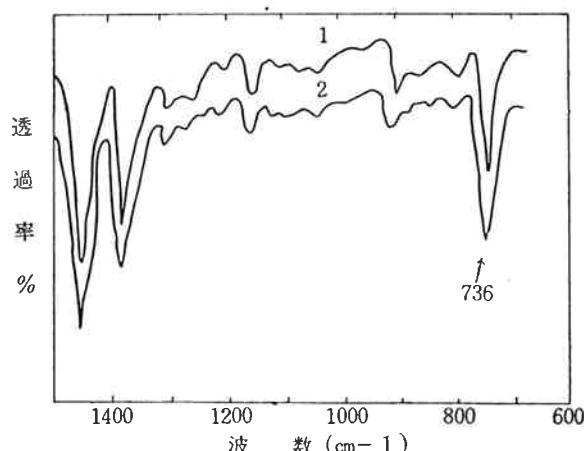


図2 ナッタ触媒により得られたポリペンテンのIRスペクトル(フィルム)

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

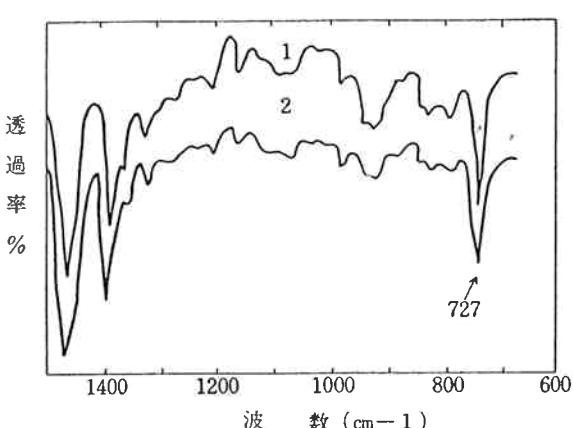


図3 ナッタ触媒により得られたポリヘキセンのIRスペクトル(フィルム)

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

表3 AlEt<sub>3</sub>-TiCl<sub>3</sub>-MXn触媒によるTB-2の異性化重合結果

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

No.	MXn	MXn/Ti	時間 hr	収率 %	Rp %/hr	熱エーテル不溶部		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 <sub>3</sub>	0.46	28	11.4	0.41	—	—	1.7	22.8	75.5
16	PdCl <sub>2</sub>	0.82	28	6.9	0.25	—	—	1.5	18.3	80.2
17	CrCl <sub>3</sub>	0.44	28	14.4	0.51	—	—	2.7	24.8	72.5
18	FeCl <sub>3</sub>	0.35	28	17.6	0.63	10.3	2.0	2.6	22.7	74.7
19	NiCl <sub>2</sub>	0.65	17	32.4	1.9	52.5	2.1	3.8	27.3	68.9
20	CoCl <sub>2</sub>	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) <sub>2</sub>	0.62	5	27.5	5.5	66.2	2.1	4.4	27.5	68.1
23	Ni (AcAc) <sub>2</sub>	0.48	26	0.8	0.02	—	—	5.4	21.2	73.4
24	Fe (AcAc) <sub>3</sub>	0.43	5	18.6	3.7	79.5	2.2	3.2	24.2	72.6
25	Fe (AcAc) <sub>3</sub> *1	0.81	25	0	—	—	—	6.1	28.2	65.7
26	Ni (AcAc) <sub>2</sub> *1	0.45	25	0	—	—	—	5.4	22.6	72.0
27	Ni (DMG) <sub>2</sub> *1	0.54	25	0	—	—	—	2.1	1.9	96.0
28	Cr (AcAc) <sub>3</sub>	0.57	8	23.9	3.0	74.0	1.6	3.3	26.3	70.4
29	Co (AcAc) <sub>2</sub>	0.53	6	16.7	2.1	78.9	2.2	6.2	29.8	64.0

\*1 AlEt<sub>3</sub>-MXn触媒系 (Al/MXn/Ti=3/MXn/O)

の無添加のときの異性化速度の3~8倍だった。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。(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al-TiCl<sub>3</sub>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、FeCl<sub>3</sub>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)<sub>3</sub>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(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al-Fe (AcAc)<sub>3</sub>触媒による重合結果も合せて示した。

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al-Fe (AcAc)<sub>3</sub>触媒系ではTB-2およびP

表4  $(C_2H_5)_3Al-VCI_3-Fe(AcAc)_3$  触媒によるブテンおよびペンテンの異性化重合結果 ( $80^\circ C$ ) :  $VCI_3=50\text{mmole/l}$ ,  $Al/V=3$ , [ブテン] = 6.0, [ペンテン] = 4.0

No.	モノマー	Fe/V	時間 hr	収率 %	[ $\eta$ ]	回収モノマー組成 %			
30	NB-1	0	0.17	15.3	—	n-ブタン	NB-1	CB-2	TB-2
31	TB-2	0	28	~0	2.1	0.0	1.0	3.5	95.0
25	TB-2*1	0.81	25	0	—	0.5	6.1	28.2	65.1
32	TB-2	0.55	28	3.7	1.0	0.6	5.3	21.4	72.8
33	NP-1*2	0	0.25	39.0	2.50	n-ペンタン	NP-1	CP-2	TP-2
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  $(C_2H_5)_3Al-Fe(AcAc)_3$  触媒系 ( $Al/Fe/V=3/Fe/O$ )

\*2  $Al/V=2$

表5  $(C_2H_5)_3Al-VCI_3-Fe(AcAc)_3$  触媒による TB-2 と P-2 の異性化共重合 ( $80^\circ C$ ) :  $VCI_3=50\text{mmol/l}$ ,  $Al/V+Fe=3$ ,  $[M_T]=4.0\text{mole/l}$  ヘブタン中。( $M_1=TB-2$ ,  $M_2=P-2$ )

モノマー中の モル %	Fe/V	時間 hr	収率 %	共重合体		回収モノマー組成 %*2		
				D <sub>766</sub> /D <sub>1380</sub> *1[M <sub>1</sub> ] %	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  $766\text{cm}^{-1}$  (エチル基),  $1380\text{cm}^{-1}$  (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  $(A_2H_5)_3Al-VCI_3$  触媒による NB-1 と NP-1 の共重合結果 ( $80^\circ C$ ) :  $VCI_3=50\text{mmole/l}$ ,  $Al/V=3$ ,  $[M_T]=4.0\text{mole/l}$ , ヘブタン中, ( $M_1=NB-1$ ,  $M_2=NP-1$ )

モノマー中の モル %	時間 hr	収率 %	共重合体		回収モノマー組成 %		
			D <sub>766</sub> /D <sub>1380</sub>	[M <sub>1</sub> ]モル %	n-アルカン	N	C
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

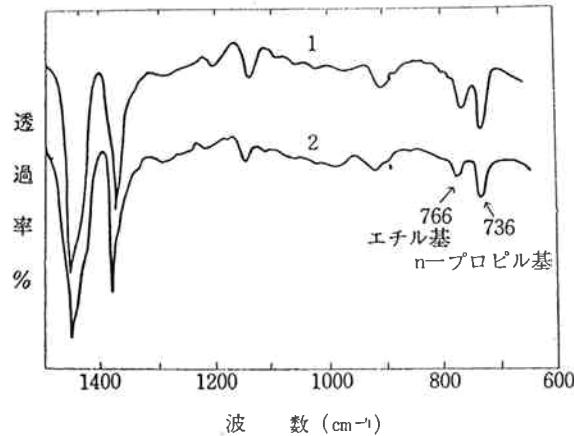


図4 プテン-ベンテン共重合体のIRスペクトル  
1. NB-1-NP-1共重合体 (NB-1 51.5モル%)  
2. TB-2-P-2 共重合体 (NB-1 34.0モル%)

-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] $\beta$ -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 $766\text{cm}^{-1}$ の吸収およびプロピル基による $736\text{cm}^{-1}$ 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がNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の両単位からなる共重合体であることがNP-1とNB-1の丒

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

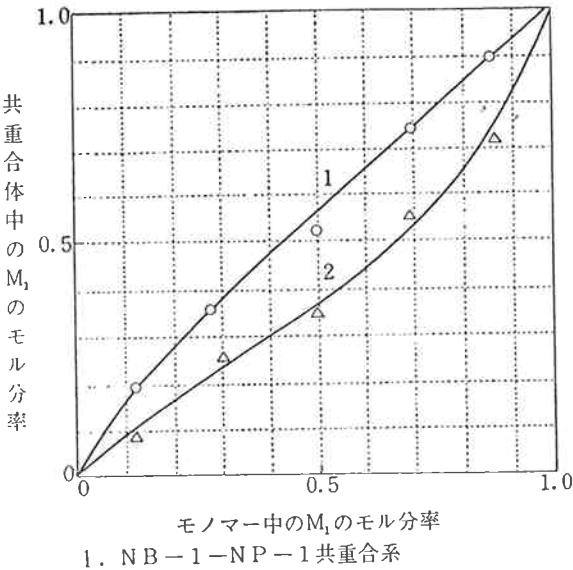


図5 共重合組成曲線 (80°C)

にFineman-Ross法<sup>17)</sup>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] $\beta$ -オレフィンの異性化機構

#### (1) $TiCl_3$ による異性化

表8に $60^\circ, 70^\circ$ , および $80^\circ C$ 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 $TiCl_3=50\text{mmole/l}$ の場合、n-ブタンの生成は認められないが、 $TiCl_3=200\text{mmole/l}$ ( $80^\circ C$ )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進行なわれ、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 $60^\circ, 70^\circ$ , および $80^\circ C$ 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、 $60^\circ C$ および $70^\circ C$ ではn-ブタンの生成はほとんど認められないが、 $80^\circ C$ 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進行なわれ、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 $80^\circ C$ におけるCB-2の異性化量-反応時間の

表8  $TiCl_3$  によるトランスブテン-2の異性化結果;  $[TiCl_3] = 50\text{mmole/l}$ ,  $[M] = 6.0\text{ molc/l}$ , n-ヘプタン中。

No.	温度 °C	時間 hr	n-ブタン	反応終了後回収されたモノマーの組成 %		
				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	99.3
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

\*  $TiCl_3 = 200\text{mmole/l}$

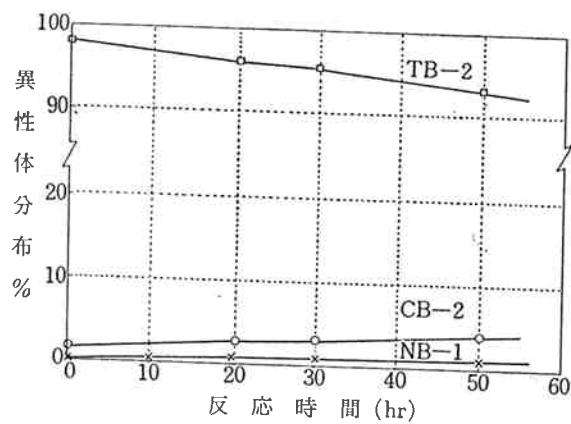


図6  $TiCl_3$  によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 ( $60^\circ$ )

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)  $(C_2H_5)_3Al-Ti(OC_4H_9)_4$  による異性化

表12は  $(C_2H_5)_3Al-Ti(OC_4H_9)_4$  触媒による

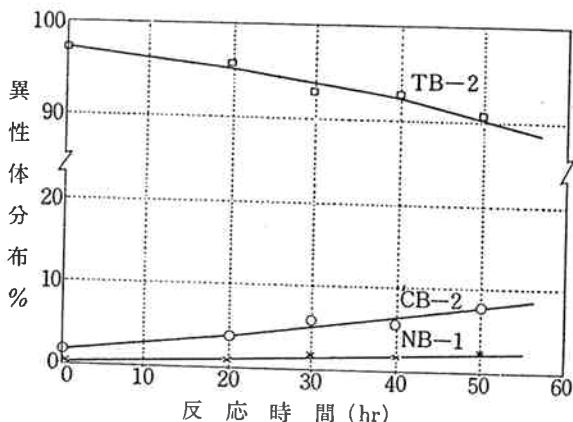


図7  $TiCl_3$  によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 ( $70^\circ$ )

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が生成はじめた。さらに二重結合が移動した2MP-1は

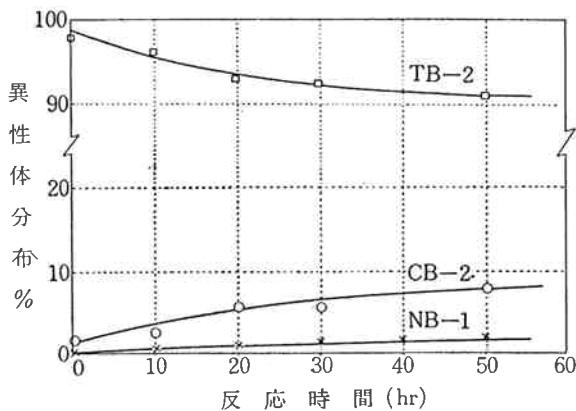


図8  $TiCl_3$  によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 ( $80^\circ$ )

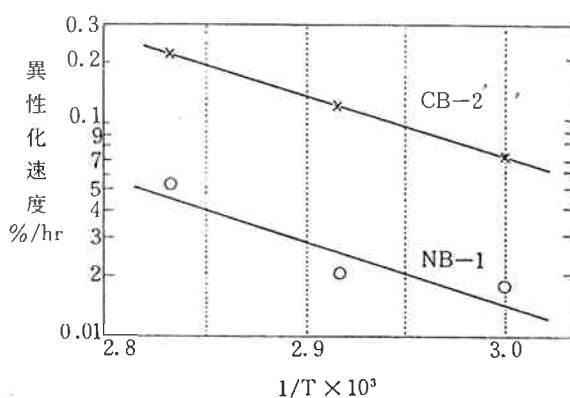


図9  $TiCl_3$  によるトランスブテン-2の異性化のアルレニウスプロット

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		
$(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$	60	0.1	0.3	14	16
	70	0.2	0.5		
	80	0.3	1.3		

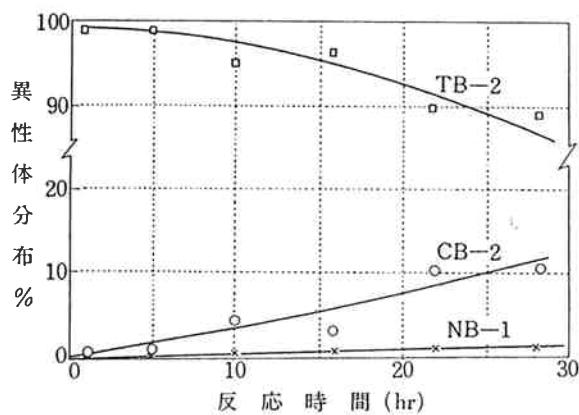


図10  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$  によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 ( $60^\circ C$ )

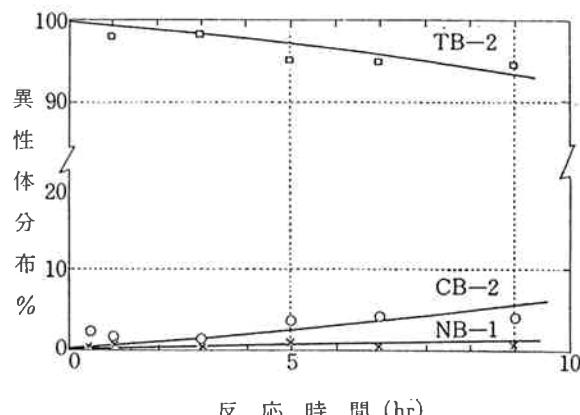


図11  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$  によるトランスブテン-2の異性化量—反応時間 ( $70^\circ C$ )

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、 $80^\circ C$ における 4MP-2 の熱力学的平衡値 3.7% をはるかに上回った。

#### 4. 考 察

Natta 触媒の存在下で全ての  $\alpha$ -オレフィンは異性化

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

表10  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$  によるトランスブテン-2の異性化結果：  
 $[TiCl_3]=50\text{mmole}/\ell$ ,  $Al/Ti=2.0$ , 室温1時間熟成,  $[M]=6.0$   
 $\text{mole}/\ell$ , n-ヘプタン中。

No.	温 度 C	時 間 hr	ポリマー 收 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  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$  によるシスブテン-2の異性化結果  
 $(80^\circ C)$   $[TiCl_3]=50\text{mmole}/\ell$ ,  $Al/Ti=2.0$ , 室温1時  
間熟成,  $[M]=6.0 \text{ mole}/\ell$ , n-ヘプタン中。

No.	時 間 hr	ポリマー 收 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

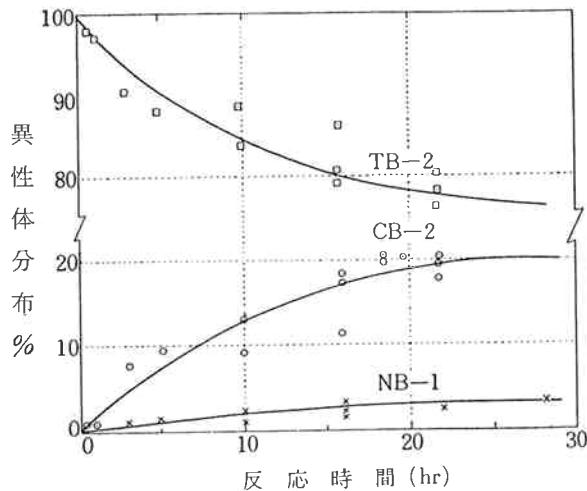


図12  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$  によるトランスブテン-2 の異性化量一反応時間 ( $80^\circ C$ )

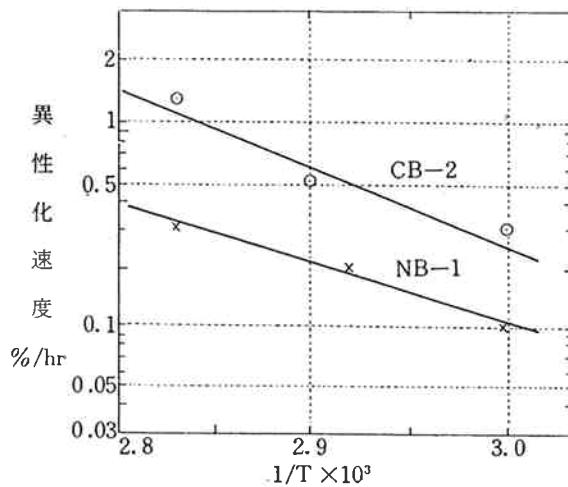


図13  $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$  によるトランスブテン-2 の異性化のアルレニウスプロット

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

No.	時 間 hr	收 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。<sup>18)</sup>

Kennedy ら<sup>19)</sup>および Ketley<sup>20)</sup>は分岐鎖状  $\alpha$ -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  $\alpha$ -オレフィンよりも分岐鎖  $\alpha$ -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  $\beta$ -オレフィンはその重合に先立ってまず  $\alpha$ -オレフィンへ異性化し、かかるのちに普通のビニル重合により  $\alpha$ -オレフィンのみが重合し、ポリ  $\alpha$ -オレフィンを生成した。この場合、 $\beta$ -オレフィンは  $\alpha$ -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  $\alpha$ -オレフィンと共に重合しないことが知られている故に<sup>5)</sup>、これらの結果は置換基の立体効果が  $\beta$ -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<sup>6)</sup>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  $\alpha$ -オレフィンの平衡濃度が比較的高い直鎖状  $\beta$ -オレフィンでは異性化重合したが、相当する  $\alpha$ -オレフィンの平衡濃度が低い分岐鎖状  $\beta$ -オレフィンは重合しなかった。この事実は、 $\beta$ -オレフィンの異性化重合においては  $\alpha$ -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。

Sladkov<sup>21)</sup>は  $Al(R_3-Ni stearate$  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<sup>22)</sup>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

大部分がシスおよびトランスブテン-2へ異性化し、ほとんどブテン-1の重合が起こらないことを認めた。このようにV I およびV III族遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒系ではオレフィンの重合は起こらずその異性化のみを惹き起した。

$\beta$ -オレフィンの構造と異性化重合の可能性の関係から(表2)、異性化と重合は別々の活性点で起こっていると考えられる。この仮定が正しく、しかも異性化が律速ならば、既述のV I およびV III族遷移金属化合物のように異性化にのみ有効な第三成分(MXn)の重合触媒系への添加は異性化重合を促進するであろう。

表3から明らかなように $(C_2H_5)_3Al\text{-}MXn$ 触媒系では重合は起こらず異性化のみ起ったが、 $(C_2H_5)_3Al\text{-}TiCl_3\text{-}MXn$ 触媒系、特にMXnが $NiCl_2$ 、 $Ni(DMG)_2$ 、 $Fe(AcAc)_3$ 、 $Cr(AcAc)_3$ および $Co(AcAc)_2$ の場合、トランスブテン-2の異性化重合は促進された。したがって、 $\beta$ -オレフィンの異性化と重合は恐らく別々の活性点で行なわれるであろう。

生成ポリマーの熱エーテル不溶部は、 $FeCl_3$ 添加の場合を除いては、Natta触媒存在下でブテン-1およびトランスブテン-2から得られたポリブテン-1の熱エーテル不溶部はほぼ同じであり、これらの重合機構が同じであることが暗示された。他方、生成ポリマーの $[\eta]$ はその大部分がMXn無添加の場合のポリマーの $[\eta]$ の約2倍の値を示し、Natta触媒存在下でブテン-1から得られたポリブテン-1の $[\eta]$ とほぼ同じ値を示した。このことはMXn添加によりトランスブテン-2からブテン-1への異性化が促進され、重合活性点近傍へブテン-1の供給が充分に行なわれていることを示している。

表4から、Vandenberg触媒の存在下ではブテン-1およびn-ペンテン-1の重合は起こるがトランスブテン-2およびn-ペンテン-2の異性化と重合は起こらないことが示された。しかしながら、この触媒系に異性化にのみ有効な $Fe(AcAc)_3$ を添加すると、これら $\beta$ -オレフィンの異性化重合が起った。

表5から明らかなように $(C_2H_5)_3Al\text{-}VCl_3\text{-}Fe(AcAc)_3$ 触媒系では、トランスブテン-2とn-ペンテン-2はそれぞれ相当する $\alpha$ -オレフィンへ異性化し、同時に図4にみられるようにブテン-1とn-ペンテン-1から得られた共重合体と構造的に一致したポリマーを生成した。この触媒系ではこれら $\beta$ -オレフィンはまず立体障害の小さい相当する $\alpha$ -オレフィンへ異性化し、しかるのちに配位アニオン機構により $\alpha$ -オレフィン同志で共重合したものと思われる。

この触媒で得られたペンテンとブテンの共重合組成曲線(図5)によると、ブテン-1とn-ペンテン-1の共重合

ではブテン-1単位がポリマー中により多く入る傾向があるが、トランスブテン-2とn-ペンテン-2の異性化共重合では逆にn-ペンテン-1単位がポリマー中により多く入る傾向がみられた。この結果は両モノマーからの $\alpha$ -オレフィンの熱力学的平衡濃度のみでは説明できず、最初の $\beta$ -オレフィンと遷移金属とのコンプレックス形成のしやすさがむしろ重要であると思われる。

表8から明らかなように、 $TiCl_3$ 触媒の存在下でトランスブテン-2からブテン-1への異性化、およびトランスブテン-2からシスブテン-2への異性化が同時に行なわれ、それらの異性化の活性化エネルギーとして14Kcal/moleを得た。このことはPositional異性化(ブテン-1 $\rightleftharpoons$ ブテン-2)とGeometrical異性化(シス $\rightleftharpoons$ トランス)が同一機構で行なわれていることを示している。また、これらの系ではポリマーは生成しなかった。

$(C_2H_5)_3Al\text{-}TiCl_3$ 触媒の存在下では、ポリマーの生成が認められ、同時にトランスブテン-2からブテン-1への異性化およびトランスブテン-2からシスブテン-2への異性化が認められた(表10)。これらの異性化の活性化エネルギーは14~16 kcal/moleであり、 $TiCl_3$ 触媒の場合と同様にPositional異性化とGeometrical異性化が同一機構で行なわれていることを示唆している。また、上記両触媒の活性化エネルギーはほとんど同じであり、このことは両触媒系におけるトランスブテン-2の異性化機構が同じであり、異性化が律速であることを示している。しかしながら、 $(C_2H_5)_3Al$ の添加により異性化が増大することおよびポリマーが生成することから、 $(C_2H_5)_3Al$ が $TiCl_3$ によるトランスブテン-2の異性化に共触媒として作用し、かつブテン-1の重合活性点を生成していることは明らかである。

さて、トランスブテン-2の異性化が岩本、柚口<sup>7)</sup>が提出した(B)の機構で行なわれるとするならば、Positional異性化は起こるがGeometrical異性化は起こらないと考えられる。<sup>23) 24)</sup> Marvelら<sup>10)</sup>の機構(A)も恐らく(B)と同じであると思われる。

他方、著者らの提出した機構(C)ではGeometrical異性化およびPositional異性化が同時に起こるべきである。<sup>23)</sup>

$(C_2H_5)_3Al\text{-}Ti(OC_4H_9)_4$ 触媒の存在下における4-メチルペンテン-1の異性化重合において、異性化がStepwise Double Bond Migrationにより行なわれていることが示された(表12)。また、この触媒系が有機アルミニウム化合物の種類により $TiCl_3$ を含む触媒系と同様な挙動を示すことから、この触媒およびNatta触媒が同じような異性化機構をとっていることが示された。<sup>18)</sup>このStepwise Migrationの事実がNatta触媒

の場合にも適用でき、トランスブテンー2からシスブテンー2への異性化が(A)または(B)の機構によるならば中間にブテンー1の生成を経なければならない。Reinhartら<sup>25)</sup>は RhCl<sub>3</sub> または RuCl<sub>3</sub> によるトランスブテンー2の異性化で反応開始後2時間でブテンー1の濃度がシスブテンー2の濃度の2倍になることを認め、このことから(B)の機構を提出した。

したがって、Natta触媒によるトランスブテンー2の異性化が機構(B)によるならば、当然上記の現象が観測されるはずである。表10から明らかのように、トランスブテンー2からブテンー1およびシスブテンー2への異性化はほとんど同時に進行なわれている。このような現象はシスブテンー2(表11)およびペンテンー2<sup>18)</sup>の異性化重合においても認められた。

したがって、Natta触媒によるトランスブテンー2の異性化は飽和炭化水素の生成の事実も考え合せて、現段階においては中間に  $\sigma$ -Alkyl titanium complex の生成を仮定した方がより事実を説明し易いように思われる。

池田ら<sup>26)</sup>は  $(C_2H_5)_3-xAlCl_x-TiCl_4$ 触媒によるシスまたはトランス CHD=CHD の重合において、Al/Ti = 0.5~2.5のときはシス体からエリスロポリマー、トランス体からスレオポリマーを得たが、Al/Ti > 5ではシスおよびトランス体の混合モノマーを得、同時に H-D 交換を認めた。この結果は著者らの  $\sigma$ -Alkyl titanium complex 機構を支持するものと思われる。

## 5. むすび

配位触媒の存在下で、種々な  $\beta$ -オレフィンの異性化重合を行ない、異性化機構、異性化と重合の関係について検討し、次の知見を得た。

1. 相当する  $\alpha$ -オレフィンの平衡濃度が比較的高い直鎖状  $\beta$ -オレフィンは異性化重合するが、相当する  $\alpha$ -オレフィンの平衡濃度が低い分岐鎖状  $\beta$ -オレフィンは異性化重合しない。

2. 異性化にのみ有効なVIおよびVII族遷移金属化合物の重合系への添加は  $\beta$ -オレフィンの異性化重合を促進、または可能にした。また、 $\beta$ -オレフィンの異性化共重合が行なわれた。

3.  $\beta$ -オレフィンから  $\alpha$ -オレフィンへの異性化、およびシストrans異性化は同時に進行なれ、その活性化エネルギーは14~16 kcal/mole でほぼ同じであった。この異性化は Stepwise Double Bond Migration により行なわれた。

以上の事実から、異性化と重合は別々の活性点で行なわれ、異性化は中間に  $\sigma$ -Alkyl titanium complex の

生成を経て行なわれるものと結論した。

(本研究は大阪市立大学井本稔教授ならびに大津隆行教授のもとで行ない、日化18年会(40年4月)、第11回高分子研究発表会(40年7月)および第14回高分子討論会(40年10月)で発表した。本研究を行なうにあたり終始ご指導、ご鞭撻を賜わった井本稔教授ならびに大津隆行教授に深く感謝します。また、本研究を行なうにあたり、御鞭撻と御援助を賜わった両研究室の諸兄に厚く御礼申し上げます。さらに、本研究の一部を担当して戴きました大阪市立大学工学部大学院生板倉啓祐氏、また、メチルブテンの合成をお願いした同学部大学院生榛田善行氏に深謝します。)

## 文 献

- 1) P.D. Bartlett, et al., J.Am. Chem. Soc., **67**, 812, 816 (1945).
- 2) T. Alfrey, Jr., et al., "Copolymerization", p. 49 (1952). Interscience.
- 3) T.Otsu, A.Shimizu, M.Imoto, J.Polymer Sci., **A3**, 615 (1965); 工化 **67**, 966 (1964).
- 4) A.Shimizu, T.Otsu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, (9) 1535 (1965); J. Polymer Sci., **B2**, 973 (1964).
- 5) G. Natta et al., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3343 (1961).
- 6) 清水、大津、井本、日化17年会(39.4); 第10回高分子研究発表会(39.7); 第13回高分子討論会(39.10); J. Polymer Sci., **B3**, 449 (1965).
- 7) 岩本、柚口、第13回高分子年次大会(39.6).
- 8) R.O. Symcox, J. Polymer Sci., **B2**, 947 (1964).
- 9) 清水、大津、井本、日化18年会(40.4).
- 10) C.S. Marvel et al., J. Polymer Sci., **49** 335 (1961).
- 11) J.F. Norris et al., J. Am. Chem. Soc., **49**, 873 (1927).
- 12) E.B. Hershberg, Helv. chim. acta, **17**, 352 (1934).
- 13) G.C. Overberger et al., Org. Syn., **28**, 31 (1949).
- 14) L.Z. Tschugaeff, anorg. Chem., **46**, 144 (1905).
- 15) M.C. Harvey et al., J. Appl. Polymer Sci., **5**, 247 (1961).
- 16) F.D. Rossini et al., "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", (1953), "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" (1952). Spencer, H.M. et al., I.E.C., **40**, 2152 (1948); J. Am. Chem. Soc., **67**, 1859 (1945). **64**, 2511 (1942).

- 17) M.Fineman, S.D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 269 (1950).
- 18) 清水, 大津, 井本, 第11回高分子研究発表会 (40.7).
- 19) J.P. Kennedy et al., Makromol. Chem. **64**, 1 (1963); J. Polymer Sci., **A 2**, 1441 (1964).
- 20) A.D. Ketley, J. Polymer Sci., **B 1** 313 (1963); **B 2**, 827 (1964).
- 21) A.M. Sladkov, et al., Tr. Nauchn.-Issled. Inst. Sintetich. Spirovi Organ. Produktov, 1960, (2)276.
- 22) E.L. Erasova et al., Vysokomolekul. Soedin., **4**, 1796, (1962).
- 23) T.A. Manuel, J. Org Chem., **27**, 3941 (1962).
- 24) M. Johnson, J. Chem. Soc., 1963, 4859.
- 25) R.E. Reinhart, R.W. Fuest, C&EN, Feb, 15, 40 (1965).
- 26) S. Ikeda, et al., J. Polymer Sci., **B 3**, 39 (1965).