総 説

カチオンテロメリゼーション

浅 原 照 三 ・ 木 瀬 秀 夫

東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木 7-22-1)

Cationic Telomerization

Teruzō ASAHARA and Hideo KISE

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

(7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo)

1 は じ め に

テロメリゼーションは、連鎖移動定数の大きい溶媒中でのモノマーの重合反応であり、一般的に次のように表わすことができる。

ここで XY は連鎖移動剤 (テローゲン) であり, M はモノマー (タクソージェン), 生成物の XM_nY はテロマーである。重合度 n は通常 1 ないし数十と考えられているがとくに上限が定められているわけではない。

1940 年代に du Pont 社の研究者により, エチレンとハロゲン化合物のテロメリゼーションに関する一連の報告が出され¹⁾, それ以後エチレンと四塩化炭素の系を中心として, 国内外で多数の研究が行なわれてきた。この種の反応は大部分がラジカル機構で進み, テローゲンとして各種のハロゲン化合物, アルコールなどが用いられ, 多くのテローゲンについて連鎖移動定数が測定されている。

一方, イオンテロメリゼーションにはカチオンテロメリゼーションとアニオンテロメリゼーションがあり, 前者は 1950 年代に入ってからソ連の研究者によりはじめて系統的に研究された。すなわち, イソプレン, ブタジエン, クロロプレンなどをタクソージェンとして用い, アリル型ハロゲン化合物をテローゲンとするカチオンテロメリゼーションである。その後, 有機酸やアルデヒドなどもテローゲンとして用いられるようになった。

ラジカルテロメリゼーションが, 重合反応における連鎖移動の研究から発展してきたのに対して, カチオンテロメリゼーションはオレフィンの炭素-炭素二重結合に対する極性化合物のカチオン付加反応の概念と密接な関係をもって発展してきたと考えることができる。実際これまでカチオンテロメリゼーションとして報告されてきた反応の中には, タクソージェンとテローゲンの 1 対 1 の

付加体を研究対象とした付加反応的性格の強いものが多い。もちろんこれらの反応においても, テロマーの生成を連鎖移動機構により解釈することも可能であるが, カチオンテロメリゼーションにおいては, 生長鎖の末端近傍に対アニオンが存在するため, ラジカルテロメリゼーションとは反応の様相が異なる。カチオンの連鎖移動定数の測定されている化合物の種類も少ない。

カチオンテロメリゼーションをラジカルテロメリゼーションと比較したとき, 一般的に次のような特徴をあげることができる。

1) 多くの場合室温またはそれ以下で反応速度が充分大きい。

2) 極性化合物, たとえばカルボン酸の O-H などはラジカル的に分割されにくい。すなわちラジカルテロメリゼーションのテローゲンとしては移動定数が小さいが, カチオンの場合は移動定数が大きい。

3) 2) と逆に極性の小さい化合物はテローゲンとして不適であり, したがって多官能性化合物, たとえばポリハロゲン化合物などはテローゲンとしてあまり適当でなく, このため多官能性化合物はラジカルテロメリゼーションと比較して合成にくい。

4) 溶媒効果が大きい。

5) 不安定なカルボニウムイオンを経由して反応が進むため副反応が比較的多い。また, 反応機構に不明な点が多い。

6) 対イオンの影響により分子量分布を規制すること, またテロマーに立体規則性をもたせることも可能と考えられる。ただし, この方面の研究はまだほとんど行われていない。

本報では, 以下にカチオンテロメリゼーションの概略を説明し, つぎにタクソージェン別にこれまでの研究結果をまとめることにする。なお, ラジカル²⁾およびアニオンテロメリゼーション³⁾については総説が発表されているので参照されたい。

2 カチオンテロメリゼーションの概要

2.1 反応機構

カチオンテロメリゼーションの反応機構については、詳細な研究の報告がみあたらないが、代表的な反応例として、金属ハロゲン化物 (MeX_m) を開始剤とし、ハロゲン化物 (XY) をテローゲン、オレフィン (M) をタクソゲンとするカチオンテロメリゼーションについては、下記のような機構を考えることができる。

開始反応：

生長反応：

連鎖移動反応：

停止反応：

この反応機構は、 MeX_m を触媒とし、 XY を共触媒とするカチオン重合反応の機構と形の上ではまったく同じである。したがって、各素反応についてもカチオン重合における研究結果を参考にして考察を進めることができるが、とくにカチオンテロメリゼーションでは、開始、連鎖移動および停止反応が興味の対象となる。

開始反応では、金属ハロゲン化物によりテローゲンからハロゲン原子が引き抜かれ、カルボニウムイオン Y^+ が生成する。この反応は金属ハロゲン化物の親電子性、テローゲン中の X の親核性、生成するイオンの安定性 (共鳴および溶媒和等) により平衡の傾き具合が決まる。

他方、過塩素酸を開始剤とし、酢酸をテローゲンとするテロメリゼーションのような場合には²³⁾、過塩素酸からのプロトンが直接反応を開始すると考えられる (式 7)。またハロゲン化酢酸のように開始剤とテローゲンを兼ねる場合もある (式 8)^{18 c)}。

カチオン重合において生長カルボニウムイオンが遊離イオンか、対アニオンとイオン対を形成しているかは溶媒の作用とも関連してしばしば議論の対象となっている。しかし少なくとも一部はイオン対を形成すると考えられるので²⁶⁾、対アニオンの構造および安定性がテロマーの重合度にも影響を与えることが充分予想される。すなわち、対アニオンの安定性が増すにしたがって生長お

よび移動反応は容易となり、安定性が減少すると再結合による停止反応が活発になる。また生長末端の周囲に存在する溶媒の塩基性も関連してくると思われる。

テロマーが最終的に生成する段階は連鎖移動 (5) と停止反応 (6) である。(5) と (6) がどのような比率で起こるかは興味ある問題であるが、生成するテロマーは同一である。たとえば、スチレンのカチオン重合においては、対アニオンとの反応による停止反応と生長反応との速度定数比 (k_t/k_p) が求められているが、その値は 10^{-2} のオーダーである²⁷⁾。カチオンテロメリゼーションの場合には、通常用いられるテローゲンへの移動定数比 (k_r/k_p) は $1 \sim 10$ のオーダーと考えられるので、連鎖移動の割合が大きいと考えられる。この問題については、動力学的研究や、同位元素を有するテローゲンをを用いる研究などが有用と考えられるが、まだほとんど研究されていない。

そのほか、生長末端からのプロトン脱離により、末端にテローゲンの断片を有しない生成物を得る場合もある。

これらの反応については注)、たとえば $\text{BF}_3 \cdot \text{AcOH} - \text{AcOH} - \text{スチレン}$ 系で、スチレンの二量体留分中に、末端アセテート基を有しない成分が約 10% 含まれるという報告がある²³⁾。また、このほかに溶媒、不純物などへの連鎖移動などが考えられ、これらはカチオン重合においてポリマーの分子量を低下させる原因として重要であるが、カチオンテロメリゼーションにおいてはほとんど考慮されない。

注) 式 10 はモノマーへの移動反応であるが、その速度定数比 (k_{tm}/k_p) は通常 10^{-2} のオーダーである²⁸⁾。

一方、一度生成したテロマーがテローゲンとして再び反応に入り重合度が増加していくことは充分考えられることであり、とくにハロゲン化合物とオレフィンのカチオンテロメリゼーションが、式 11 のように付加反応の繰り返しで逐次的に進むか、あるいは連鎖的に進むかが議論の対象となる。

この場合、開始剤および成長カルボニウムイオンに対する YX , $\text{YMX} \cdots \text{YM}_n\text{X}$ の相対的な反応性が問題になる。ラジカルテロメリゼーションの場合、たとえばエチレンと四塩化炭素では、テロマー $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ の移動定数は CCl_4 と比較して非常に小さいと考えられ、したがって、テロマーが再び反応に入る確率は小さいと考えられる。

一方カチオンテロメリゼーションでは、テロマーがテロゲンと同等またはそれ以上の反応性を有する場合がある。これは、化合物の構造からある程度の予想をすることができる。たとえばアルキルクロリド (RCl) をテロゲンとする場合、タクソーゲンがモノオレフィン ($\text{CH}_2=\text{CHR}'$) のときは、それらの 1 対 1 付加体は $\text{RCH}_2\text{CHR}'\text{Cl}$ であり、他方、タクソーゲンが共役ジエンの場合は、たとえばブタジエンとの 1 対 1 付加体は $\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (1,4 付加の場合) となる。後者はアリル型ハロゲン原子を有し、再びテロゲンとして反応に入りやすい。したがって、上に述べたような例では、モノマー自身の反応性を別にすれば、モノオレフィンと比較してジエンの方が重合度の大きいテロマーを与える傾向がある。これとは逆に、アリル型ハロゲン化合物とモノオレフィンの反応では 1 対 1 付加体を多く生ずる傾向がある³¹⁾。

以下にカチオンテロメリゼーションに使用される開始剤、テロゲン、タクソーゲンおよび溶媒について簡単に説明しよう。

2.2 開始剤

通常のカチオン重合触媒、すなわち B, Al, Fe, Ti, Sn, Zn 等のハロゲン化合物、硫酸、過塩素酸等が用いられる。イソブレンと塩化ブレンルのカチオンテロメリゼーション (後節参照) での触媒活性の大きさは下記のようにであった^{14e)}。

同種の反応であるブタジエンと塩化クロチルのテロメリゼーションでは^{14c)}

であった。

触媒の活性は、テロゲンとの反応でカルボニウムイオンを生成する速度に相関すると考えられるが、塩素の引抜きにより生成するカルボニウムイオンを経由する他の種類の反応においても、これらの金属ハロゲン化合物の触媒活性の序列に一般性が無いことが知られている。たとえば、 α -フェニルエチルクロリドのラセミ化では³⁹⁾

ベンゼンのアシル化では⁴⁰⁾

である。

金属ハロゲン化合物以外では、硫酸、スルホン酸、過塩素酸等の水素酸が開始剤として用いられる。これらの場合には、これらの酸からのプロトンが直接タクソーゲンに付加して反応が開始されると考えられる。これらの中では過塩素酸が最も強力な開始剤である。またカチオン交換樹脂を用いた例もある^{18d)}。

2.3 テロゲン

カチオンテロメリゼーションのテロゲンとして用いられるものは、それ自身、または開始剤との反応で容易にプロトンまたはカルボニウムイオンを生成する物質である。式 2 および 3 の過程は、カチオン重合での触媒と共触媒の反応に相当する。しかしカチオン重合で共触媒となる物質が、カチオンテロメリゼーションのテロゲンとして適当であるとは限らない。たとえば、塩化第二スズを触媒とするスチレンのカチオン重合で水およびアルコールは共触媒として働くが、テロゲンとはならない。これは触媒との反応で生成するプロトンが、多量に存在する水またはアルコールにより溶媒和されて安定化するためと考えられる。

カチオンテロメリゼーションのテロゲンとして通常用いられるのは、アルキルおよびアルケニルハロゲン化合物、ハロエーテル、カルボン酸、酸無水物、酸ハロゲン化合物、ホルムアルデヒド、ホルマールなどである。ハロゲン化金属を開始剤とするカチオンテロメリゼーションでハロゲン化水素がテロゲンに用いられることがあるが²⁸⁾、この場合は、オレフィンとハロゲン化水素の付加体がまず生成し、これがテロゲンとして働くものと考えられる。なぜなら、特殊な例を除いて、ハロゲン化水素とハロゲン化金属との間には直接相互作用がないことが明らかにされているためである⁴¹⁾。

2.4 タクソーゲン

カチオン重合性のモノマーが用いられる。現在までおもにイソブレン、ブタジエン、スチレンが使用されてきた。オレフィン以外では、わずかにエチレンオキシドおよびテトラヒドロフランが報告されているのみである。カチオンテロメリゼーションにおいてはとくにイソブレン関係の文献が多いが、これはテルペン化合物を一段階で合成する方法として注目されているためである。タクソーゲンの構造と反応性の問題はカチオン重合の方面で研究されているのでここでは省略する。

2.5 溶媒

カチオンテロメリゼーションは通常溶液中で行なわれ、反応速度およびテロマーの重合度に与える溶媒の影響は大きい。とくに溶媒の塩基性 (開始剤およびカルボニウムイオンとの相互作用の大小) が重要であり、塩基性が大きくなるにしたがい、開始剤との相互作用が大きくなり、開始剤とテロゲンの反応を抑制する。通常はハロゲン化炭化水素が用いられるが、含酸素または含窒素溶媒 (エーテルおよびニトロ化合物など) を用いて開

始剤の活性を適度に抑制し、かつ生長カルボニウムイオンとの相互作用により、反応性に変化をもたらすことも可能である。また、これらの化合物を反応系に少量添加して開始剤の活性および反応の選択性に変化をもたらす試みも行なわれている^{1d)}。

3 カチオンテロメリゼーションの実例

表-1 にこれまで文献に現われたカチオンテロメリゼーションのタクソーゲンとテローゲンを整理してみた。

表-1 カチオンテロメリゼーションにおける代表的なタクソーゲンとテローゲン

タクソーゲン	テローゲン	文 献
ブ タ ジ エ ン	塩化クロチル (1-クロルブテン-2)	4
	1,3-ジクロルブテン-2	5
	塩化プレニル(1-クロル-3-メチルブテン-2)	6
	2-クロルペンテン-3	7
	ハロゲン化アルキル	8
	臭化クロチル	9
	臭化プレニル	10
	2-ブロムペンテン-3	10
	トリフェニルクロルメタン	11
	β , β' -ジクロルジエチルホルマール	12
	脂肪族カルボン酸	13
イ ソ プ レ ン	塩化プレニル	14
	1,3-ジクロルブテン-2	15
	ハロゲン化アルキル	8
	臭化プレニル	16
	α -ハロエーテル	17
	脂肪族カルボン酸	18
	酢酸+ホルムアルデヒド	19
	酢酸プレニル	20
	β , β' -ジクロルジエチルホルマール	12
クロロブレン	1,3-ジクロルブテン-2	21
ス チ レ ン	4-ブロムペンテン-2	22
	酢酸+ホルムアルデヒド	23, 24
	酢 酸	23
	メチレンビスウレタン	25
	イソシアン酸	26
	N,N'-ジクロル-p-クロルベンゼン	27
	スルホンアミド	27
	塩化水素	28
	無水酢酸	29
	酸塩化物	30
	アセトニトリル	23
	β , β' -ジクロルジエチルホルマール	12
その他のモノオレフィン	アリル型ハロゲン化物	31
	イソシアン酸	26
	イソシアニド	32
	アセタール	33
エチレンオキシド	エチレンクロルヒドリン	34
テトラヒドロフラン	無水酢酸	35

生成テロマーの構造が充分確認されていないもの、またタクソーゲンとテローゲンの1対1付加体のみを研究対象としたものも多い。テロマーの重合度は、テローゲンの種類、テローゲン/タクソーゲンの仕込み比、反応率、溶媒などにより変化するが、その様子は個々の反応で異なり一般化することは困難である。以下に代表的なタクソーゲンであるブタジエン、イソプレンおよびスチレンの例を紹介しよう。

3.1 ブタジエン

ブタジエンをはじめとする共役ジエン化合物に対する極性化合物の付加は、1,4-結合や1,2-結合など複数の結合型式が可能であり、したがってカチオンテロメリゼーションにより生成するテロマー中のジエン単位は、異なる結合型式を有すると考えられる。また、テロマー中の残存二重結合がプロトンまたはカルボニウムイオンを付加する能力を有するため、テロマーの構造は非常に複雑となり、異性体の数も多い。たとえば、ブタジエン(I)と塩化クロチル(II)のカチオンテロメリゼーションで生成するテロマー(III)のうち $n=2$ の部分を考えて場合(式13)、付加がMarkovnikovの法則にしたがうとしてまた、*cis* と *trans* の異性体を考えないとしてもIVからVIIの4種類の鎖状異性体およびVIIIとIXの環状異性体が存在する。イソプレンおよびクロロブレンなどの非対称ジエンになると異性体の数はさらに多くなり、また三量体以上では、その数は幾何級数的に増加する。

式13の反応はルイス酸を触媒として詳細に研究された⁴⁾。研究結果を要約すると

1) 塩化クロチル(II)はブタジエンに塩化水素を付加して合成するが、その際副生する異性体(X)をテローゲンに用いてもテロマーの構造は変わらない。これはIIおよびXと開始剤の反応で同一のカルボニウムイオン(XI)

が生成して反応が進むことを示す。

2) テロマー中のブタジエン単位の結合は、約 80% が 1,4-であり約 20% が 1,2-結合であった。 $n=2$ テロマーはほぼ三種類の異性体からなり、1-クロロオクタジエン-2,6 が約 60% を占める。

3) 反応率の増加とともに、テロマー中の $n=2$ 成分の比率が減少する。また、仕込みの [II]/[I] 比の増加はテロマーの重合度を減少させるが、II の重合が増加する。

4) 高級テロマー中の塩素含有量は III の構造式から計算されるよりも多く、また不飽和度は小さい。すなわち枝分れ (式 14) および環化反応 (式 15) などの副反応が起きている。これらの反応についての定量的な考察も行なわれている。

5) エーテルおよびニトロ化合物の溶媒中では、ハロゲン化炭化水素中より反応がゆるやかで、低重合度のテロマーが得られ、かつ副反応が抑制される。

一方、硫酸または過塩素酸触媒によるブタジエンと酢酸またはプロピオン酸のテロメリゼーションで¹³⁾、ブタジエン単位を有するカルボン酸エステルが得られている。この場合にも、炭化水素および環状化合物が副生するが、たとえば、ブタジエンの転化率 38% で C_8 アセテート 38% を有する混合物が得られる。

3.2 イソプレン

前述したように、共役ジエン化合物のカチオンテロメリゼーションは、複雑な構造のテロマーを生成し、その分離、同定には困難が伴う。それにもかかわらずイソプレンのカチオンテロメリゼーションの研究がよく行なわれてきたのは、生成物の利用価値が大きいためである。すなわち、香料合成の中間体であるゲラニオール、ビタミン A の中間体であるシトラール、コン虫の生理活性物質であるファルネソール等の合成を目的とするものが多い。

イソプレンと酢酸^{18a)}またはハロゲン化酢酸^{18c)}とのテロメリゼーションでテルペンアルコールまたはそのエステルを合成する試みは 1940 年代に行なわれている。前者は無機酸を開始剤として用い、後者はテロゲンが開

始剤を兼ねる。

1950 年代になり、イソプレン (XII) と塩化プレニル (XIII) のテロメリゼーションによりゲラニルクロリド (XIV) を合成する方法がソ連の研究者により研究され、一連の報告が出された¹⁴⁾。これはシトラールを合成品で安価に供給することを目的としたものである (式 16)。

+その他の生成物

開始剤、溶媒および反応条件が詳細に検討された結果、開始剤としては塩化第二スズが最もすぐれているが、XIV の収率をよくするためには、テロメリゼーションの反応率を 20% 程度におさえることが必要である。これは一度生成した XVI が再び反応に入るためである。付加はおもに Markovnikov 則に従うが、 C_{10} 混合物中にはほかにリナリルクロリド、 α -テルピニルクロリド、ラバンジュリルクロリドなどが含まれる。Sommet 反応により XIV をシトラールに変換する過程を含めた連続装置も設計されている。1 サイクルの XIV の収率が低いこと、異性体との分離が困難なことなどがこの反応の欠点であるが、その後も開始剤の変性^{14d)} 反応条件の一定化^{14f)}、反応の停止法^{14g)}、生成物の分離技術^{14h)} などの改良が進められている。

3.3 スチレン

塩化第二スズを開始剤とするスチレンと塩化水素²⁶⁾、酸塩化物³⁰⁾および無水酢酸²⁹⁾のテロメリゼーションで、それぞれ XV, XVI および XVII の構造を有するテロマーが得られている。

$\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{sec-C}_4\text{H}_9, \text{tert-C}_4\text{H}_9$

XV では $n=1\sim 4$ が XVI と XVII では $n=1$ のみが単離されている。また、XVII については高級テロマーの構造も研究されている。XVI および XVII の $n=1$ の化合

物は、アルカリで容易に脱塩化水素または脱酢酸してベンザルアセトンその他を与える。

XV の場合、末端不飽和結合は、生長カルボニウムイオンからプロトンが脱離して生成するとされているが、XVI の場合は、末端に塩素を有するテロマーが主生成物である。

ホルムアルデヒドと酢酸の混合物をいわば複合テロゲンとして用い、両端に水酸基およびアセテート基を有するスチレンテロマー (XIX) が合成されている^{23), 24)}。反応は下記の機構で進むとされている。XIX を加水分解して得られるジオールとジイソシアナートの反応でポリウレタンを合成することができる^{24a)}。

停止反応はおもに対アニオンとの反応で、生長カルボニウムイオンからのプロトン脱離は少ない。また、硫酸触媒でアセトニトリルをテロゲンに用いて末端にアミド基を有するテロマー (XX) も得られている²³⁾。

そのほか、 β , β' -ジクロルジエチルホルマール¹²⁾およびメチレンビスウレタン²⁵⁾をテロゲンとして、それぞれ構造 XXI および XXII のテロマーが合成されている。

4 お わ り に

カチオンテロメリゼーションはラジカルテロメリゼーションと比較して系統的に研究された例が少なく、とくに反応機構についての詳細な研究はこれからの課題として残されている。テロゲンとタクソゲンの組合せも、いろいろおもしろいものが考えられ、とくにテロゲンとして新しい種類の化合物を開拓する余地もあると思われる。また、広い意味での触媒規制という考えから、重合度規制、立体規則性テロマーの合成という可能性もあるがまだほとんど研究されていない。

カチオン重合は最近かなり解明されてきたが、開始、連鎖移動および停止反応に不明な点も残されているようである。テロマーの重合度が低く、末端基の構造決定が比較的容易な点を利用して、カチオンテロメリゼーションをカチオン重合機構の研究に用いることも考えられる。いずれにしても、カチオンテロメリゼーションにおいては、データの蓄積が薄く、未開拓の分野が多いという印象がある。より多くの人々がこの方面に関心を持たれることを願う次第である。

(昭和47年7月15日受理)

文 献

- 1) J. Harmon, *U.S.*, 2,390,099 (1945) など
- 2) a) 高木, 浅原, 有合化, **19**, 172 (1961); b) 武久, 石油誌, **9**, 134 (1966)
- 3) 浅原, 妹尾, 田中, 油化学, **20**, 385 (1971)
- 4) a) A.A. Petrov, Kh.V. Bal'yan, L.I. Bunina-Krivorukova, T.V. Yakovleva, *Zhur. Obshch. Khim.*, **29**, 1576 (1959); b) T. Asahara, H. Kise, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2739 (1966); c) **40**, 1941 (1967); d) **40**, 2661 (1967)
- 5) A.A. Petrov, Kh.V. Bal'yan, L.I. Bunina-Krivorukova, T.V. Yakovleva, *Zhur. Obshch. Khim.*, **29**, 2518 (1959)
- 6) A.A. Petrov, N.A. Razumova, *Zhur. Obshch. Khim.*, **28**, 2138 (1958)
- 7) A.A. Petrov, N.A. Razumova, M.L. Genusova, *Zhur. Obshch. Khim.*, **28**, 2132 (1958)
- 8) A.A. Petrov, K.V. Leets, *Zhur. Obshch. Khim.*, **26**, 1113 (1956)
- 9) T. Asahara, H. Kise, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1065 (1969)
- 10) L.A. Cherkasova, Kh.V. Bal'yan, L.M. Zubritskii, *Zhur. Obshch. Khim.*, **34**, 1917 (1964)
- 11) Z.N. Kolyaskina, A.A. Petrov, *Zhur. Organ. Khim.*, **2**, 1762 (1966)
- 12) T.A. Fokina et al., *Vysokomolekul. Soedin.*, **8**, 207 (1966); *Chem. Abstr.*, **64**, 19337 g
- 13) E.L. Jenner, R.S. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4348 (1951)
- 14) a) K.V. Leets, *Zhur. Obshch. Khim.*, **28**, 1823 (1957); b) A.A. Petrov et al, *Zhur. Obshch. Khim.*, **28**, 1435 (1958); c) A.A. Petrov et al, *Zhur. Obshch. Khim.*, **29**, 1876 (1959); d) 浅原, 豊田, 木瀬, 工化, **72**, 1529 (1969); e) K.V. Leets, E.Kh. Liiv, *Zhur. Organ. Khim.*, **1**, 626 (1965); f) *U.S.S.R.* 221, 291

- (1968), *Chem. Abstr.*, **69**, 105852 (1968); g) *Czech.* 123, 639 (1967); h) K.V. Leets, *Zhur. Obshch. Khim.*, **31**, 1869 (1961)
- 15) A.L. Klebanskii, *Zhur. Obshch. Khim.*, **28**, 881 (1958)
- 16) L.A. Cherkasova, *Zhur. Obshch. Khim.*, **34**, 1917 (1964)
- 17) a) A.N. Pudorik, *Zhur. Obshch. Khim.*, **26**, 1635 (1956); b) A.A. Petrov *et al.*, **28**, 1426 (1958); c) H. Gross, E. Höft, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **6**, 335 (1967)
- 18) a) T. Lennartz, *Ber.*, **76 B**, 831 (1943); b) 田中, 片桐, 竹下, 日化, **89**, 65 (1968); c) *U.S.*, 2,460,291 (1949); d) A. Erm, K. Laats, *Esti. NSV Tead. Akad. Toim., Keem., Geol.*, **16**, 37 (1967), *Chem. Abstr.*, **67**, 90950 (1966)
- 19) 古川, 山下, 佐藤, 高化, **22**, 366 (1965)
- 20) 田中, 片桐, 高部, 工化, **74**, 1162 (1971)
- 21) M.G. Barkhudaryan, A.L. Klebanskii, *Sbornik. Nauch. Trudov, Erevan, Politekh. Inst. in K. Marksa*, **1957**, 55, *Chem. Abstr.*, **55**, 9255 d
- 22) a) L.A. Cherkasova, Kh.V. Bal'yan, A.A. Petrov, *Zhur. Obshch. Khim.*, **34**, 2917 (1964); b) **34**, 2926 (1964)
- 23) D.D. Coffman, E.L. Jenner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2685 (1954)
- 24) a) 古川, 山下, 佐藤, 高化, **22**, 363 (1965); b) K. Plochocka, *Polymery*, **11**, 208 (1966), *Chem. Abstr.*, **66**, 18885 q; c) *Pol.* 51,700 (1966), *Chem. Abstr.*, **68**, 3351 c
- 25) 和田, 小田, 工化, **69**, 1361 (1966)
- 26) *Ger.* 1,944,343 (1970), *Chem. Abstr.*, **72**, 133406 v
- 27) N.A. Rybarova, R.Kh. Freidlina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1971**, 429, *Chem. Abstr.*, **74**, 125051 b
- 28) G. Williams, H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1867
- 29) 浅原, 木瀬, 阿部, 工化, **73**, 790 (1970)
- 30) 浅原, 佐藤, 小林, 木瀬, 未発表
- 31) a) M.L. Genusov, A.A. Petrov, *Zhur. Obshch. Khim.*, **33**, 2859 (1963); b) L.A. Cherkasova, Kh.V. Bal'yan, A.A. Petrov, *Zhur. Obshch. Khim.*, **34**, 2917 (1964); c) M.L. Genusov, A.A. Petrov, *Zhur. Organ. Khim.*, **1**, 2105 (1965)
- 32) T. Saegusa, N. Takaishi, Y. Ito, *Polym. J.*, **1**, 532 (1970)
- 33) S.M. Makin, *Zhur. Obshch. Khim.*, **32**, 3161, 3166 (1962)
- 34) 阿部, 渡辺, 工化, **66**, 471 (1963)
- 35) B.A. Rozenberg, E.P. Babin., *Zhur. Organ. Khim.*, **1**, 1102 (1965)
- 36) 東村 “カチオン重合” p. 68 (1971), 化学同人, 京都
- 37) P.H. Plesch ed. “The Chemistry of Cationic Polymerization”, p. 286 (1963), Pergamon Press, Oxford
- 38) a) 文献 36, p. 150; b) 文献 37
- 39) G.A. Olah “Friedel-Crafts and Related Reactions” Vol. 1, p. 854 (1963), Interscience Publishers, New York
- 40) N.O. Colloway, *Chem. Rev.*, **17**, 327 (1935)
- 41) 文献 36, p. 30