族溶媒のこの禁止効果は、置換基の極性のいかんにかかわらず、核上に極性置換基が存在すれば増大することが認められた。

一方、テトラクロロアルカンの $C_8 \sim C_9$ の各留分について赤外吸収スペクトル分析を行ったが、芳香族の特性吸収は認められず、またガスクロマトグラフ分析においても、いずれも正常のテトラクロロアルカンの保持時間を示し、その他の不純物の存在が認められず、テトラクロロアルカンの各留分中に溶媒からの反応生成物が混入していないことがわかった。

これらの事実から、著者らは、開始剤ラジカルまたはトリクロロメチルラジカルに対する芳香族溶媒の相互作用、たとえば、Bagdasarian ら⁸⁾が証明したフェニルラジカルの芳香核に対する付加反応や、前述のトリクロロメチルラジカルの多環式炭化水素に対する付加反応⁶⁾のような反応が、テロメリゼーションと競争的に発生していることを推定した。この禁止的な競争反応が発生することにより、芽香族溶媒の添加は、テロメリゼーションに対して見かけの誘導期間の発現や、四塩化炭素変化率の低下をもたらすものと考えられる。

トルエンの場合には、開始剤ラジカルまたはトリクロロメチルラジカルの芳香核への付加反応と共に、側鎖のメチル基からの水素引き抜き反応も発生していると考えられるが、水素引き抜き反応が期待されないクロロベンゼンの場合と誘導期間、テトラクロロアルカン収率、テトラクロロアルカン組成などが類似してお

り、さらにまた、テトラクロロアルカンの $C_8 \sim C_9$ 留分中に芳香核を有する化合物が認められないので、側鎖からの水素引き抜きが行われたとしても、ベンジル・ラジカルは、著者の採用した反応条件下では連鎖移動やオレフィンへの付加などを生起するとは考えられず、二量化して安定化する⁹⁾のではないかと考えられる。

ニトロベンゼンは、四塩化炭素に対して 1 vol % 程度添加しただけで大きな禁止作用を示し、無添加の場合に比べてテトラクロロアルカンの収率は 50% 程度低下する。しかしながら、この際に得られたテトラクロロアルカン混合物の組成は無添加の場合と同一であった。したがって、ニトロベンゼンの禁止作用¹⁰⁾が開始剤ラジカルまたはトリクロロメチルラジカルに対して強力に発揮されたものと考えられる。

一方、脂肪族溶媒である第三ブタノールは、見かけの誘導期間が四塩化炭素単独使用の場合と同程度であり、図 5 に認められるように圧力～温度曲線の挙動が四塩化炭素に類似している。テトラクロロアルカンの収率についても、第三ブタノール添加の場合には四塩化炭素単独使用の場合に比べて 60～80% であり、四塩化炭素の変化率はむしろ向上している（反応温度 90°C では無添加に対して 137.5%, 55°C では 122.5%）。したがって、第三ブタノールは、前述のような芳香族溶媒の禁止作用を有して居るとは考えられない。

8) Kh. S. Bagdasarian, R. I. Milytinskaya, *Zhur. Fiz. Khim.*, 34, 234 (1960).

9) C. S. Rondestvedt, H. S. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1769 (1955).

10) Z. A. Sinitsina, Kh. S. Bagdasarian, *Zhur. Fiz. Khim.*, 34, 1110 (1960).

レドックス触媒系によるエチレンと四塩化炭素の反応^{*1}

(昭和 40 年 9 月 29 日 受理)

茂 木 登・高 浜 弘・高 橋 彰^{*2}

エチレンと四塩化炭素の反応において、低温で反応活性の高い反応開始剤の探索を常圧法で行なった。

この結果、有機過酸化物-還元剤-カルボン酸金属塩の組み合わせ触媒が、低温で有効な反応開始剤であることを見いだした。これらの三者をいろいろ組み合わせて反応を検討した結果、有機過酸化物については、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどがすぐれており、還元剤としてはベンゾインあるいはアミン類を用いたが、アミン類の内ではアミノエチルエタノールアミン、モノ、ジおよびトリエタノールアミンがよい結果を示した。カルボン酸金属塩においては、カルボン酸および金属の種類をかえて比較したところ、触媒活性はカルボン酸の種類によらないで金属の種類に影響され、カルボン酸金属塩の金属の活性の順序は次のようであった。

有機過酸化物、還元剤およびカルボン酸金属塩の最適モル比は 10 : 10 : 1 であった。この触媒系を用いると、エチレンと四塩化炭素の反応は室温以下の温度でも起こり、見かけの活性化エネルギーは 6.4～8.5 kcal/mol であった。

1 緒 言

四塩化炭素を連鎖移動剤として用いるエチレンの加圧下でのテロメリゼーション反応により、 $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_3$ なる一般式で示されるテロマーが得られることはよく知られている。この反応

については Joyce¹⁾, Kharasch²⁾, Nesmeyanov³⁾, Karapetjan⁴⁾, 浅原・高木⁵⁾ が詳細な研究を行なっている。しかし、これらの研究はいずれもベンゾイルペルオキシドなどの有機過酸化物ある

*1 本報を「エチレンの重合に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 Noboru MOGI, Hiroshi TAKAHAMA, Akira TAKAHASHI 昭和電工株式会社中央研究所：東京都大田区原町。

1) R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2529 (1948).

2) M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1864 (1945); *ibid.*, 68, 154 (1946); *ibid.*, 69, 1100 (1947).

3) A. N. Nesmeyanov, Sh. A. Karapetjan, *Doklady Akad. Nauk, SSSR*, 109, 791 (1956).

4) Sh. A. Karapetjan, L. A. Pichugin, *ibid.*, 114, 549 (1957).

5) 浅原, 高木, 工化, 62, 396 (1959); 62, 936 (1959); 64, 1476 (1961); 66, 260 (1963).

いはアゾビスイソブチロニトリルなどを開始剤として、100°C 前後の反応温度で 100~300 kg/cm² という条件で行なった反応に関するものである。

著者らは低温低圧で反応活性の高い開始剤の探索を常圧反応で行なった。この結果ベンゾイルペルオキシドのような有機過酸化物に、ベンゾインあるいはアミノアルコールのような還元剤を1次促進剤として加え、さらにカルボン酸金属塩を2次促進剤として加えたレドックス系が高い反応活性のあることを見いだした。

この反応においては、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンが反応生成物である。

2 実験装置および方法

2.1 実験装置

本実験に使用した装置の概要を図1に示した。反応器はガラス製 500 ml の四つ口フラスコを用いた。これを、マグネチックスターラーを備えた、精度 $\pm 0.1\%$ のサーミスター温度調節つき電気恒温槽の上においた。ガスビュレットは冷却管を有し、500 または 1000 ml の目盛りつきのものを使用した。エアレックにおいては、水銀中への挿入を 8 mm としたから、反応圧力は水銀中 8 mm である。

図1 実験装置

①：マグネチックスターラー，②：恒温槽，③：500 ml 四つ口フラスコ，④：冷却管（定温）付きガスビュレット，⑤：エアレック，⑥：触媒投入口，⑦：エチレンガス吸入口，⑧：冷却管，⑨：水銀だめ

2.2 実験方法

呼称 500 ml の反応器に、500 ml の四塩化炭素を入れ、エチレンを吹き込んで四塩化炭素に溶解している空気を置換しながら、加温して一定温度まで昇温させる。一定時間後、ガスの流入を止め、温度が一定になったことを確認してから、触媒をすみやかに投入して反応を開始する。反応の進行に伴ない絶えずガスビュレットからエチレンを補給し、その消費量から反応量および反応速度を求めた。この場合モル比が 1.0 なる付加化合物が生成するので、はじめに用いた四塩化炭素 1 mol 当り、反応エチレンモル数を % で表わし、これを反応率とした。また反応初期の直線の勾配を反応速度 (mol %/min) とした。反応生成物は前報⁶⁾ に述べたガスクロマトグラフ法によってチェックした結果、実質的に 1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンのみであった。

6) 茂木，進藤，高橋，工化，68，1572 (1965)。

2.3 原料

四塩化炭素は市販特級品を酸洗浄，精留，脱水乾燥したものをを用いた。エチレンは日本石油化学（株）製の重合グレードのもので、エチレン 99.5% 以上含有したものをそのまま用いた。過酸化化物、アミン、ベンゾインなどは市販特級をそのまま、カルボン酸金属塩の内オレイン酸鉄以外は日本化学産業（株）製のもので、5% のキシレン溶液を使用した。オレイン酸鉄はオレイン酸のエタノール溶液をカセイソーダで中和して得られた白色のオレイン酸ナトリウムを、塩化鉄（II）と反応させて得られたものから作った。

3 実験結果および考察

過酸化物として過酸化ベンゾイル（BPO と略記），過酸化ラウロイル（LPO と略記），過酸化ダイクミール（DCP），過酸化ジtert-ブチル（DTBP）などを，第1次促進剤としてベンゾイン（BN），トリエタノールアミン（TEA）を，第2次促進剤としてはカルボン酸金属塩主としてナフテン酸鉄（nFe）を用いた。

3.1 有機過酸化物-ベンゾイン-カルボン酸金属塩系

80°C 以下の温度においては，過酸化物単独の場合は反応速度はきわめて小さい。またこれに等モルの BN を加えても，反応速度は増加しないが，この系にさらに約 0.1 mol の金属塩を添加すると，反応速度は 10~20 倍に増大することを見いだした。

3.1.1 反応速度におよぼす各種ナフテン酸金属塩添加の影響

表1 反応速度におよぼす各種金属ナフテン酸塩添加の影響

ナフテン酸金属	反応速度 (mol %/min) × 10 ³	誘導期 (min)
添加せず	0.41	40
Fe	9.50	3
Pb	1.96	15
Zn	1.28	20
Co	1.21	20
Ni	0.89	24
Mn	0.79	35

図1 各種ナフテン酸金属塩添加の影響

●：無添加，○：ナフテン酸 Zn，■：ナフテン酸 Mn，△：ナフテン酸 Pb，○：ナフテン酸 Ni，◎：ナフテン酸 Fe，▲：ナフテン酸 Co
BPO/CCl₄=BN/CCl₄=1×10⁻³
(ナフテン酸金属)/CCl₄=1×10⁻⁴，50°C

をそれぞれ 1×10^{-3} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} mol (以下 BPO/CCl₄, BN/CCl₄, 各種ナフテン酸金属/CCl₄ 等のごとく略記する) を用い, 50°C で Fe, Pb, Zn, Co, Ni および Mn の各ナフテン酸金属塩を加えて反応速度を比較した。この結果を表1および図2に示す。

表1の結果から, BPO 単独の場合より, いずれもナフテン酸の金属塩を加えた場合も効果があるが, ナフテン酸鉄の加速効果が著しく大きい。

3.1.2 カルボン酸の種類による影響 DCP/CCl₄, BN/CCl₄ および鉄塩/CCl₄ をそれぞれ 1×10^{-3} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} とし, 50°C で各種の鉄塩の効果をしらべた。この結果を表2に示す。表2の結果からカルボン酸の種類によって差がないことがわかる。この結果は反応は金属の種類のみによって決まることを示している。

表2 各種カルボン酸類添加の影響

カルボン酸鉄塩	反応速度 (mol %/min) $\times 10^3$	反応率 (90 min 後) (mol %)
ナフテン酸	7.94	0.67
ステアリン酸	8.90	0.71
オクチル酸 ^{a)}	8.40	0.70
オレイン酸	8.18	0.67

a) 2 Ethylhexanoic acid の鉄塩

3.1.3 過酸化物の種類による相違 BN と nFe を組み合わせて用い, 有機過酸化物の種類をかえて反応性を比較した。過酸化物および BN は四塩化炭素の 1 mol に対して共に 1×10^{-3} mol 使用したが, nFe は反応の最適を示した量を用いた。この結果を表3および図3に示した。反応速度は, LPO > BPO > DCP > DTBP の順であり, クメンヒドロペルオキシドは反応しなかった。

表3 各種過酸化物添加の影響

有機過酸化物	nFe/ 過酸化物	反応速度 (mol %/min) $\times 10^3$	反応率 (90 min 後) (mol %)	分解温度 (°C)
LPO	1/30	11.0	0.51	62
BPO	1/10	9.5	0.44	72
DCP	1/10	7.8 ₇	0.67	117
DTBP	1/30	3.3 ₄	0.25	126
CHP ^{a)}	1/30	0	0	158

a) クメンヒドロペルオキシド

図3 過酸化物の種類による影響

●: DTBP, ○: BPO, □: LPO, ◇: DCP
(過酸化物)/CCl₄=BN/CCl₄= 1×10^{-3} , 50°C

表3において, 過酸化物の分解率が 10 時間に 50% を示す温度を分解温度⁷⁾とする。反応速度は分解温度が低いものを用いた場合の方が大きい。しかし, 反応速度の大きい LPO および BPO を用いた場合には, 時間と共に反応速度が減少し, 90 分後における反応率は DCP の方が大きい。

3.1.4 過酸化物濃度の影響 過酸化物として, DCP を用いモル比がそれぞれ BN/DCP=1, nFe/DCP=0.1, 50°C の条件で過酸化物濃度の反応速度におよぼす影響をしらべた。この結果を図4に示した。すなわち反応速度は DCP 濃度に比例している。

図4 DCP 濃度と反応速度との関係

BN/DCP=1, nFe/DCP=1/10, 50°C

3.1.5 ベンゾイン濃度の影響 DCP/CCl₄= 1×10^{-3} , nFe/CCl₄=0.1, 50°C の反応条件における BN 濃度の影響を検討した(図5)。反応速度は BN 濃度の 0.5 乗に比例して増加する。ただし上に述べた条件下では BN/CCl₄=1.5 以上の濃度では反応速度は低下する。また BN を添加しない系でも反応は起こるが, 反応速度および反応率ともにきわめて小さい。このことは還元能をもっている BN が存在しない場合にはより多くの Fe³⁺ が存在するためであろう。この点については次報で検討する。

触媒 3 成分のうち, 過酸化物を添加しない BN-nFe 系につい

図5 BN 濃度と反応速度との関係

7) O. L. Mageli, S. D. Stengel, D. F. Doehnert, *Modern Plastic* 135 (1959).

て、50°C、 $n\text{Fe}/\text{BN}=0.1$ の条件で BN 濃度の影響をしらべた。この場合の反応速度、反応率は BN 濃度によってほとんど差がなく進行するが、速度も小さく、また過酸化物の共存する系に比較してその 30% 程度に止まる。ただし BN が高濃度に ($\text{BN}/\text{CCl}_4=4\times 10^{-3}$ 以上) になると、反応開始後約 1 時間程度で反応速度が上昇するという異常な挙動がみられる。

過酸化物-還元剤-金属塩の 3 成分触媒の開始反応機構は、一般に次式に示すようになるといわれている^{8,9)}。

ここで P は過酸化物、 BzH_2 はベンゾイン、Bz はベンジルおよび $\text{RCOO}\cdot$ は過酸化物から生成したラジカルを示す。過酸化物が存在しない BN-nFe 系のみでも反応が進行することは、 Fe^{2+} が共存する四塩化炭素を直接攻撃してラジカルを発生し、反応が起こることを示している。

このようにして、M を単量体とすると、

3・1・6 nFe 濃度の影響 過酸化物として DCP を使い、 $\text{DCP}/\text{CCl}_4=1\times 10^{-3}$ 、 $\text{BN}/\text{CCl}_4=1\times 10^{-3}$ 、50°C の条件における nFe 濃度の反応速度におよぼす影響をしらべた。この結果を図 6 および図 7 に示した。反応速度は nFe 濃度の 0.5 乗に比例して増大するが、nFe 濃度が四塩化炭素に対して 1×10^{-4} を越えると、反応速度は低下してくる。BN の最適濃度 (1×10^{-3}) より低い 0.33×10^{-3} において、nFe 濃度あるいは DCP をかえて反応速度におよぼす影響をしらべた。 $\text{DCP}/\text{CCl}_4=1\times 10^{-3}$ においては、nFe 濃度のいかにかわからず、最適条件で得られた反応速度以下であった

図 6 nFe 濃度の影響

●: $n\text{Fe}/\text{DCP}=1/30$, ○: $n\text{Fe}/\text{DCP}=1/10$
 ◎: " $=1/10$, ◐: " $=3/20$
 ▲: " $=2/10$
 $\text{DCP}/\text{CCl}_4=1\times 10^{-3}$, $\text{BN}/\text{DCP}=1$, 50°C

図 7 nFe 濃度と反応速度との関係

が、 $\text{DCP}/\text{CCl}_4=2\times 10^{-3}$ にした場合は、 $n\text{Fe}/\text{CCl}_4=0.2\sim 0.1$ の範囲内で、最適条件で得られた反応速度とほぼ等しい値が得られた。

BPO を用いた場合もまた DCP と同じ傾向を示した。有機過酸化物-ベンゾイン-nFe 3 成分触媒系の 50°C における反応速度 R は次式で示される。k は速度定数、カッコは触媒の濃度を表わす。

$$R = k [\text{DCP}] [\text{BN}]^{0.5} [\text{nFe}]^{0.5}$$

すなわち DCP 濃度の影響がもっとも大きいことがわかる。

BPO, BN および nFe の組み合わせを表 4 のようにした場合に得られた結果を図 8 に示した。

表 4 触媒成分の組み合わせ

BPO 濃度 ^{a)} ($\times 10^{-3}$)	BN 濃度 ^{a)} ($\times 10^{-3}$)	nFe 濃度 ^{a)} ($\times 10^{-4}$)	反 応 速 度 (mol %/min) $\times 10^3$
1	0	0	0.41
1	1	0	0.0
1	0	1	9.76
1	1	1	0.50
0	2	20	7.80
0	0	10	3.00

a) 四塩化炭素に対するモル比

図 8 触媒の組み合わせによる反応率

○: BPO, ▲: BPO-nFe, ◐: nFe, ●: BN-nFe,
 ◎: BPO-BN-nFe, ■: BPO-BN

すでに述べたように、過酸化物が存在しない系、あるいは使用量を増加すれば、nFe 単独でもかなり反応が進行することがわかる。

3・1・7 反応速度の温度依存性 DCP, BN および nFe を四塩化炭素 1 mol に対してそれぞれ 1×10^{-3} 、 1×10^{-3} および 1×10^{-4}

8) S. Hasegawa, N. Hirai et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 696 (1958).

9) F. Haber, P. Weiss, *Proc. Roy. Soc. London*, A 147, 332 (1934).

図 9 過酸化物-BN-nFe 触媒系における反応速度の温度依存性

● : DCP, ○ : BPO
(過酸化物)/CCl₄=BN/CCl₄=1×10⁻³
nFe/CCl₄=1×10⁻⁴

mol 使用して 35 から 60°C の範囲内で、反応速度の温度依存性を検討した。この結果を図 9 に示した。見かけの活性化エネルギーは 6.4 kcal/mol であった。

DCP のかわりに BPO を用いて 24 から 50°C における反応速度の温度依存性もしらべた。この結果は図 9 に併記した。この場合の見かけの活性化エネルギーは 8.5 kcal/mol であった。

しかしながら、反応率は温度が高くなると低下する。この傾向は DCP については 60°C、BPO については 42°C であり、過酸化物の分解温度と密接な関係のあることがわかる。

3・2 有機過酸化物-アミン-カルボン酸金属塩系

有機過酸化物-アミンのレドックス触媒系は、古くからビニル重合その他について研究されており^{10,11,12)}、この系に少量の金属塩を添加すると、反応速度がさらに増大することが知られている。著者らは、これらの触媒系をテロメリゼーション反応に応用することを試み、一応有効であることを認めた。しかしながら、この触媒系において本質的に有効な成分は、アミンとカルボン酸金属塩の組み合わせであることを確認した。この 2 成分触媒系については次報以下で述べる。

3・2・1 触媒成分の濃度の影響 35°C の温度で、BPO および TEA の濃度を一定にして nFe 濃度の反応速度におよぼす影響を検討した。nFe を添加すると、無添加の時に比較して大幅に反応速度は上昇するが、過酸化物-BN-nFe 触媒系と同様に上限濃度があり、過剰の nFe が存在すると反応率は低下する。また、この上限濃度は BPO 濃度が一定であっても、TEA 濃度が異なると変化する。たとえば BPO に対する TEA 濃度が 1 の場合では上限濃度は、nFe/BPO=0.1~0.05 付近にあるが、TEA 濃度を

1.5 とした場合は、0.2 および TEA 濃度を 2.0 とした場合は 0.2 以上にある。nFe は BPO だけに作用するのではなく、TEA ともなんらかの形で反応していることを示している。BPO 濃度が大きくなると誘導期が短くなり、さらに反応速度も大きくなる。

DCP を用いた場合は、BPO-TEA-nFe 系触媒に比較して反応速度は小さいが、反応率は大きくなる。

3・2・2 反応速度の温度依存性 BPO, TEA および nFe を四塩化炭素に対してそれぞれ 1×10⁻³, 1×10⁻³ および 0.5×10⁻⁴ の一定条件で 37°C から 50°C の温度範囲で反応速度の温度依存性を求めた。この結果を図 10 に示した。これから求めた見かけの活性化エネルギーは約 7.5 kcal/mol であり、BN を用いた場合の BPO-BN-nFe 系の 8.5 kcal/mol, DCP-BN-nFe 系の 6.4 kcal/mol と同様に低い値を示した。

図 10 BPO-TEA-nFe 触媒系における反応速度の温度依存性

BPO/CCl₄=TEA/CCl₄=1×10⁻³
nFe/CCl₄=0.5×10⁻⁴

3・2・3 TEA 以外のアミンとの組み合わせ TEA 以外のアミンを用いた場合の反応活性について、nFe が存在する系と、存在しない系について検討した。この結果を表 5 に示した。BPO-ジメチルアニリン-nFe 系、BPO-ジメチルアニリン系、BPO-エチレンジアミン-nFe 系、BPO-ピリジン系は、BPO 単独系あるいは BPO-nFe 系に比較してある程度の反応促進効果を持つことを認めたが、TEA を用いた系に比べて、かなり劣っている。BPO-パラフェニレンジアミン-nFe 系、BPO-エチレンジアミン

表 5 TEA 以外の各種アミンとの組み合わせ効果^{a)}

アミ	ン	nFe/CCl ₄ ×10 ⁴	反応率 (120min 後) (mol %)	反応速度 (mol %/min) ×10 ³
0		0	0.05	0.41
0		1	0.03 ₅	0.76
ジメチルアニリン		0	0.12 ₇	1.48
"		1	0.10 ₅	1.10
パラフェニレンジアミン		0	0.03 ₈	0.52
"		1	0.01 ₅	0.22
エチレンジアミン		0	0.01 ₅	0.27
"		1	0.07 ₅	0.95
ピリジン		0	0.04 ₈	0.75
"		1	0	0
トリエタノールアミン		0	0.31	4.62
"		1	0.52	9.83

a) BPO/CCl₄=1×10⁻³, アミン/CCl₄=1×10⁻³, 50°C

10) L. Horner, E. Schwenk, *Ann. d. Chem.* 566, 69 (1950).

11) 井本, 崔, 高分子化学, 11, 396 (1954); 井本, 大津, 高分子化学, 11, 389 (1954); 井本, 大津, *Makromol. Chem.* 16, 10 (1955).

12) B. A. Dolgoplosk, E. I. Tiniakov, *J. Polymer Sci.*, 30, 315 (1958).

系, BPO-ピリジン-nFe 系においては反応を阻害することがわかった。

3・2・4 触媒成分の添加順序 表6のような触媒濃度で, 50°Cにおける触媒成分の添加順序の, 反応におよぼす影響について検討した結果を図11に示した。BPO-nFe 系ではほとんど反応は進行しないが, 45 分後に TEA をこの系に加えると(図11中のA)反応はただちに開始し, 3 成分同時添加の場合とほぼ同様の反応速度と反応挙動を示した。つぎに TEA-nFe を添加し, この系に BPO を添加する予定でいたが, BPO を添加しなくても十分に反応が進行することを見いだした。この触媒系による反応については次報以下で述べる。60 分経過した後 BPO を加えたところ(図11中のB), その 10 分後に 3 成分同時添加の場合の反応速度とほぼ同程度の速度で反応が進行したが, さらに 20 分後には BPO の効果が減少し, TEA-nFe の反応性の影響が強くなるであろうと思われる挙動を示した。

表6 触媒成分の添加順序

添加順序	BPO/ CCl ₄ ×10 ³	TEA/ CCl ₄ ×10 ³	nFe/ CCl ₄ ×10 ⁴	反応速度 (mol %/min) ×10 ³
3 成分同時に添加	1	1	1	9.83
TEA, nFe 添加	0	1	1	3.25
同上 60 分後に BPO 添加	1	0	0	7.97
BPO, nFe 添加	1	0	1	≒0
同上 45 分後に TEA 添加	0	1	0	9.39

図11 触媒各成分添加順序の影響

○: BPO, nFe 添加後 45 分後 TEA 添加, ○: TEA, nFe 添加。60 分後に BPO 添加, ●: TEA, nFe 添加, ●: BPO, TEA, nFe の 3 成分同時添加, 50°C
A: BPO-nFe 系に TEA 添加
B: TEA-nFe 系に BPO 添加

3・2・5 溶媒の添加効果 TEA は四塩化炭素にあまり溶解せず, 反応は不均一の状態で行進する。そこで TEA を溶解し, その上反応系中でラジカル化しにくい, たとえば第三ブタノール(*t*-BuOH)を添加した場合の系について検討した。

t-BuOH を用いた系をかりに均一系と呼び, *t*-BuOH を添加しない系を不均一系と呼ぶことにする。しかし前者の均一系と名づけた場合においても, 反応の初期は均一であるが, 反応の進行とともに綿状の沈殿が生じてくるので, 厳密には均一系とはいえない。実験条件は BPO, TEA および nFe を四塩化炭素に対して

図12 触媒前処理の影響

—: 均一系, ---: 不均一系
○: BPO, TEA, nFe 即時同時添加
●: BPO, TEA 添加, 24 時間放置後 nFe 添加
○: BPO, nFe 添加後エチレンを通じ TEA 添加
BPO/CCl₄=TEA/CCl₄=5×10⁻³
nFe/CCl₄=5×10⁻⁴, 15°C

それぞれ 5×10⁻³, 5×10⁻³ および 5×10⁻⁴ を用い, 15°C の一定条件で触媒を前処理したものを不均一系の場合と対比して行なった。反応温度は 15°C とし, *t*-BuOH を用いた場合は四塩化炭素 500 ml の他に 25 ml を添加した。この結果を図12に示した。

3 成分同時添加の場合, 均一系においては, 不均一系に比較して誘導期が長く, その上反応速度は小さいが, 沈殿の生成とともに反応速度は増大し, 2 時間後の反応率はむしろ大きくなる。

また, BPO, nFe を四塩化炭素に溶解し, その直後あるいは 24 時間放置後, エチレンを数時間接触させ, その後 TEA を添加し測定を開始した場合は, 3 成分同時添加の場合よりさらに誘導期が長く, また反応速度も小さい。

つぎに BPO, TEA を四塩化炭素に投入し, 24 時間放置後, エチレンを流し nFe を加えた。この場合は均一法と不均一法に最も大きな差を示した。不均一法では同時添加の場合と比較して大幅に反応速度が低下しているのに反して, 均一法では同時添加の場合よりはるかに大きい反応速度を示し, その上, 測定した 140 分以内では反応速度は低下しない。放置時間が長いと反応活性は低下する。四塩化炭素に BPO を溶解し, これに TEA を溶解した *t*-BuOH を加えると均一な透明溶液であるが, 24 時間放置すると白色綿状の沈殿を生じてくる。このような現象は, CCl₄-BPO, CCl₄-BPO-nFe, CCl₄-TEA, Benzene-BPO-TEA の溶液をそれぞれ 24 時間放置しても認められない。この白色の綿状沈殿を取り出し, これに nFe を加えるとよい反応活性を示し, また沈殿物を分離した口液に nFe を加えると, 口別しない場合に比較して約 20 分の誘導期を経てから反応を開始するが, 反応の進行に伴って同様な沈殿物を生じる。これらの事実から BPO-TEA-CCl₄ の組み合わせによって, 四塩化炭素に不溶の活性錯合体を形成し, これがさらに nFe と作用して反応を開始するものと思われる。

t-BuOH を添加しない不均一系においては, 直ちに錯合体を形成し, 短い誘導期の後に反応は開始されるが, 分散が悪く, 反応効率が低い, TEA を *t*-BuOH に溶解して添加する均一系に

においては、活性錯合体を生成するのに誘導期を要するが、分散がよいために反応効率がよいのであろう。

4 結 語

BPO 単独では 50°C で反応速度はきわめて小さく、BPO に BN または nFe を添加しても、やはり反応速度は小さい。しかしながら BPO, BN, nFe の三者を同時に添加した触媒系にあっては、反応速度は飛躍的に増大する。これらの三者をいろいろ組み合わせて触媒活性をしらべた結果、nFe 単独系および BN-nFe 系でもかなりよい反応活性を持つことがわかった。BPO-nFe 系の反応活性が小さいのは、nFe 中の Fe^{2+} の量が少なかったためであろう。市販 nFe 中の Fe^{2+} の含有量は約 30% であった。したがって、BPO-BN-nFe 触媒を用いた場合の反応開始機構は、すでに述べたように、通常のレドックス触媒の開始の他に、 Fe^{2+} が直接四塩化炭素をラジカル化する開始反応も加味されたものであろうと考える。

BPO-TEA-nFe 触媒系においては、触媒成分のいろいろな組み合わせのうち、TEA-nFe 系のみでも反応速度 3.25×10^{-3} を

示し、また BPO-TEA 系でも 4.62×10^{-3} の反応速度を持っている。TEA-nFe 系を用いた場合、反応進行途中で BPO を添加すると反応速度は急激に増大して 7.97×10^{-3} を示した。上記各 2 元系触媒の反応速度の和は、 7.87×10^{-3} で、反応進行途中で BPO を添加した場合の反応速度にきわめてよく近似していることから、3 元系触媒の反応活性は、TEA-nFe 系と BPO-TEA 系との相加効果として表わされているように思われる。BPO, TEA および nFe を初めから同時に添加した場合の反応速度は、 9.83×10^{-3} であり、TEA-nFe 系に途中から BPO を加えた系との相違は、触媒成分の最適モル比が変化したためであろうと考える。TEA-nFe 系触媒による反応の開始機構については、次報以下で考察する予定であるが、BPO-TEA による開始機構は、従来から一般に行なわれている有機過酸化物-アミン系による機構と同様であろうと考えている。

(昭和 38 年 11 月、有機合成化学協会、日本化学会共催の「高分子原料の合成化学に関する総合研究発表会」で発表)

本研究の実施に当って、北 節郎、池端忠公両氏の協力を得た。記して感謝の意を表する。

アミン-金属塩系触媒によるエチレンと四塩化炭素の反応^{*1}

(昭和 40 年 9 月 29 日 受理)

茂 木 登・高 浜 弘・高 橋 彰^{*2}

エチレンと四塩化炭素の反応において、アミンとカルボン酸金属塩を組合せて触媒として用いると、低温で高い活性を示すことを見いだした。

カルボン酸金属塩を単独で用いた場合でも反応するが、カルボン酸金属塩とアミンを併用した場合と比較して、活性は低い。この場合の活性は、金属の原子価と密接な関係のあることを認めた。

アミンが触媒活性を持つためには、少なくとも 1 コ以上の OH 基と適当な $\text{p}K_b$ 値を持たなければならない。アミンとしてトリエタノールアミンを、カルボン酸金属塩としてナフテン酸鉄を用いた場合の最適モル比は 10 : 1 であった。この触媒系を用いた場合の反応は室温以下の反応温度で起こり、反応の見かけの活性化エネルギーは 4.2 kcal/mol であった。また反応中の鉄の挙動についても検討を加えた。

エチレンを用いた場合の最適条件下で、他のいくつかのビニルモノマーを用いて、反応速度を比較した結果、次のような順序であった。

プロピレン > ブタジエン > 塩化ビニル > エチレン > 1-ブテン > イソブテン。

1 緒 言

エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーション反応によって、 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカンを生成させる際に、従来主として過酸化ベンゾイルあるいは α, α' -アゾビスイソブチロニトリルのような開始剤が用いられてきた¹⁻⁵⁾。著者らはこの反応の条件

の緩和を目的として、有機過酸化物と還元剤およびカルボン酸金属塩の組み合わせ触媒が、この目的に適することを見いだした⁶⁾。還元剤としてアミンを用いた場合の触媒の添加順序を検討している際に、有機過酸化物を用いない触媒系でも高い活性を示す場合があることを見いだした。

この触媒系は、アミンとカルボン酸金属塩からなり、低温ではもちろん、高温でも高い活性を示すのみならず、通常のいわゆるラジカル開始剤と異なり、触媒活性の持続性が大きいことが特徴である。カルボン酸金属塩単独で反応を行なったところ、金属が低原子価であれば、かなりの触媒活性を示すが、高原子価では反応が起こらない。アミンを加えると、金属の原子価の高低にかかわらず触媒活性はほぼ等しい値を示す。

*1 本報を「エチレンの重合に関する研究 (第 5 報)」とする。

*2 Noboru MOGI, Hiroshi TAKAHAMA, Akira TAKAHASHI 昭和電工株式会社中央研究所：東京都大田区原町。

1) M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1100 (1947).

2) R. M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2529 (1948).

3) A. N. Nesmeyanov, Sh. A. Karapetjan, R. Kh. Freidlina, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 109, 791 (1956).

4) Sh. A. Karapetjan, L. A. Pichugin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 114, 549 (1957).

5) 浅原, 高木, 工化, 62, 396(1959); 工化, 62, 935(1959).

6) 茂木, 高浜, 高橋, 工化, 69, 1218 (1966).