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).

これらの事実を発見した後⁷⁾に Asscher, Vofsi ら⁸⁾は、トリエタノールアミンおよび塩化銅からなる触媒系によるエチレンと、四塩化炭素のテロメリゼーション反応について報告をした。この方法は、著者らの方法と本質的には大差ないものと考えるが、無機金属塩が四塩化炭素に溶解し難いので、適当な不活性な溶媒をかなり大量使用せざるをえない欠点があるように思われる。

本報においても前報⁶⁾と同様、生成物はエチレンと四塩化炭素の1:1付加化合物、すなわち1,1,1,3-テトラクロロプロパンである。

2 実験方法

2.1 実験装置および原料

実験に用いた装置、エチレンおよび四塩化炭素などの原料、およびカルボン酸金属塩はすべて前報⁶⁾に記したものと同一のものを用いた。アミン類はすべて試薬特級品をそのまま使用した。実験の方法もまたこれに準じた。

2.2 カルボン酸鉄塩中の鉄イオンの分析

カルボン酸鉄塩中の Fe^{2+} と Fe^{3+} との定量は次のような方法によった。窒素気流中でカルボン酸鉄を75%硫酸で、100°C、1時間処理して各種鉄イオンの抽出を行なった。 Fe^{2+} は酸化のおそれがあるので硫酸鉄(II)を用いて同様の処理を行ない、窒素下でこの処理方法によっては酸化されないことを予め確認した。 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の分別定量法は、テイロンを指示薬とし、EDTA(エチレンジアミンテトラアセチックアシッド)により滴定する方法を用いた。あるpH領域(2.0~2.5)では、 Fe^{2+} が Fe^{3+} よりキレート生成定数が低いことを利用し、まず Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 共存下の Fe^{3+} を定量し、ついで過酸化水素水で Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化して全鉄イオンを定量し、この差から Fe^{2+} を求めた。滴定中もまた、窒素または二酸化炭素ガスを用いて Fe^{2+} の酸化を防いだ。抽出および分別定量を含めて誤差は約2%であった。

3 実験結果

3.1 アミン濃度の影響

アミンとしてトリエタノールアミン(以下TEAと略記する)を、カルボン酸金属塩としてナフテン酸鉄(nFeと略記)を用いた。nFeをTEA 1molに対して(以下nFe/TEAで表わす)0.1molを使用し、反応温度を50°Cとし、四塩化炭素1molに対するTEAのモル数(以下TEA濃度と略する)を $1 \sim 12 \times 10^{-3}$ の範囲で変化させてTEA濃度の影響をしらべた。この結果を図1, 2に示した。図1において、反応初期の直線部分の勾配を反応速度(mol%/min)とする。また四塩化炭素1mol当り反応したエチレンのモル数(%)を反応率とする。反応速度、反応率はともにTEA濃度と共に増大している。また反応速度はTEA濃度に比例するが、ある一定値以上に増しても反応速度は増さない(これを上限濃度と呼ぶ)。上限濃度は 10×10^{-3} であり、過酸化水素物の場合(DCPの場合、上限濃度は $3 \sim 4 \times 10^{-3}$)より高い。

3.2 鉄イオンの影響

TEA濃度 $1 \sim 10 \times 10^{-3}$ の範囲において、四塩化炭素1molに対して添加したnFeのモル数(以下nFe濃度という)の反応速度におよぼす影響を検討した。反応速度はnFe濃度の増加に伴

図1 トリエタノールアミン濃度の影響 (50°C)

●: 1×10^{-3} , △: 2×10^{-3} , ⊙: 3×10^{-3} , ▲: 4×10^{-3}
 ○: 5×10^{-3} , □: 7×10^{-3} , ■: 10×10^{-3} , ○: 12×10^{-3}

図2 トリエタノールアミン濃度と反応速度

表1 TEA濃度とnFe濃度の上限濃度との関係

nFe/TEA	反応速度 (mol %/min) × 10³		
	6	8	10
1/30 (0.033 ₃)	13.0	15.3	19.5
1/20 (0.050)	13.8	16.3	20.6
5/80 (0.062 ₅)	—	17.6	21.6
3/40 (0.075)	14.3	18.8	22.4
1/10 (0.100)	15.2	21.2	24.3
5/40 (0.125)	16.2	19.6	25.0
3/20 (0.150)	14.5	19.7	23.3

ない直線的に増大し、有機過酸化物を併用する系⁹⁾と同様に最適濃度があり、これを越えると反応速度は減少する。最適濃度はTEA濃度のいかんにかかわらずnFe/TEAはほぼ0.1であり、TEAとnFeの間にある種の反応がおきていることを示している。表1にこの関係を示す。

7) 日特公, 昭 37-18389 (37.11.28; 特願 36.3.1)。

8) M. Asscher, D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 2261 (1961)。

図3 nFe/TEA と反応速度 (50°C)

○: TEA/CCl₄=10×10⁻³, ●: TEA/CCl₄=6×10⁻³

図4 nFe-TEA 触媒系における反応速度の温度依存性

TEA/CCl₄=1×10⁻³, nFe/CCl₄=1×10⁻⁴

また図3に TEA 濃度が 6×10⁻³ および 10×10⁻³ における nFe 濃度と反応速度の関係を示した。

3.3 TEA-nFe 触媒系における反応速度の温度依存性

TEA 濃度を 1×10⁻³, nFe/TEA 1×10⁻¹ の場合, 35°C から 58°C における反応速度の温度依存性をしらべ, 見かけの活性化エネルギーを求めた。この値は約 4.2 kcal/mol である (図4)。過化化物を用いた BPO-BN-nFe 系, および BPO-TEA-nFe 系のそれぞれ 8.5 kcal/mol, および 7.5 kcal/mol と比較してかなり小さい。

3.4 カルボン酸金属塩におけるカルボン酸の種類の影響

カルボン酸金属塩の代表として nFe を用いてきたが, オクチル酸鉄 (ただし 2-エチルヘキサノイックアシッド), ステアリン酸鉄およびオレイン酸鉄を用いてカルボン酸の相違による触媒活

表2 鉄塩の種類と反応速度

鉄	塩	Fe の原子価	反応速度 (mol %/min) × 10³
ナフテン酸鉄		Fe²⁺+Fe³⁺	24.6
ステアリン酸鉄		Fe³⁺	25.9
オクチル酸鉄		Fe²⁺+Fe³⁺	21.9
オレイン酸鉄		Fe²⁺+Fe³⁺	20.1

性の差をしらべた。nFe およびステアリン酸鉄 (Fe³⁺) が効率がよく, オクチル酸鉄およびオレイン酸鉄はやや劣っている。しかし, 四塩化炭素に可溶の鉄塩であれば効果のあることがわかった。ここで nFe, オクチル酸鉄およびオレイン酸鉄は, いずれも Fe²⁺ と Fe³⁺ との混合物であるのに対して, ステアリン酸鉄は Fe³⁺ のみであるが, その効果は nFe とほとんど同じであり, 鉄の原子価による差のないことがわかった。この点については後に詳しく述べる。鉄塩と反応速度との関係を表2に示した。

3.5 アミンの種類の影響

つぎに, 各種アミンと nFe の組み合わせにおける触媒活性について検討した。反応は (アミン)/CCl₄ モル比 (以下アミン濃度

表3 アミンの pK_b と反応性 (その 1; 有効なアミン)

ア	ミ	ン	pK _b	反応速度 (mol %/min) × 10³	反応率 (mol %; 120 min 後)
メタ・トリルジエタノールアミン	CH ₃ C ₆ H ₄ N(C ₂ H ₄ OH) ₂		10.2	0.19	0.01
フェニルエチルエタノールアミン	C ₆ H ₅ N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ OH		9.4	0.42	0.42
トリ・イソプロパノールアミン	N(CH ₂ CH(OH)CH ₃) ₃		6.9	1.01	1.02
アミノエチルエタノールアミン	NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₄ OH		6.8	5.67	5.44
アミノエチルイソプロパノールアミン	NH ₂ C ₂ H ₄ NHCH ₂ CH(OH)CH ₃		6.6	4.19	2.90
トリエタノールアミン	N(C ₂ H ₄ OH) ₃		6.4	3.64	3.95
ジエタノールアミン	NH(C ₂ H ₄ OH) ₂		6.0	3.60	3.19
ジメチルエタノールアミン	(CH ₃) ₂ N(C ₂ H ₄ OH)		5.7	1.51	1.61
ジエチルエタノールアミン	(C ₂ H ₅) ₂ N(C ₂ H ₄ OH)		5.5	2.28	2.74
イソプロパノールアミン	NH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₃		5.1	2.35	2.47
モノ・エタノールアミン	NH ₂ (C ₂ H ₄ OH)		5.1	1.49	1.02
N-メチルエタノールアミン	CH ₃ NHCH ₂ CH ₂ OH		4.8	0.37	0.48
N-エチルエタノールアミン	C ₂ H ₅ NH(CH ₂ CH ₂ OH)		4.5	0.44	0.44
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールアミン	CH ₃ C(CH ₃)(NH ₂)CH ₂ OH		4.3	0.22	0.16

表4 アミンの pK_b と反応性 (その 2; 無効なアミン)

ア	ミ	ン	pK _b
ノルマルプロパノールアミン	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂		4.6
トリエチルアミン	N(C ₂ H ₅) ₃		4.9
ノルマルブチルアミン	NH ₂ (C ₄ H ₉)		—
ジエチルパラフェニレンジアミン	(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂		6.5
フェニルジエタノールアミン	C ₆ H ₅ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂		10.3
N-アセチルエタノールアミン	CH ₃ CONH(CH ₂ CH ₂ OH)		11.2
フェニルエタノールアミン	C ₆ H ₅ NH(CH ₂ CH ₂ OH)		11.4

図5 アミンの塩基度と反応速度 (50°C)

TEA/CCl₄=1×10⁻³, nFe/CCl₄=1×10⁻⁴

と呼称する) 1×10^{-3} , nFe 濃度 1×10^{-4} , 50°C の一定条件で行なった。アミン類の半当量点滴定法から求めた pK_b と共に表 3 および表 4 に示した。この結果、アミンが触媒活性をもつためには、分子内に OH 基を有するアミノアルコールであることが必要であることを認めた。さらにアミンの塩基度と密接な関係にあり、そのパラメーターとしての pK_b が大きいほど触媒活性が高く、この値と反応速度との間に相関関係があること、および pK_b が 6.9 以上の塩基を用いた場合には、活性はいちじるしく低いという傾向のあることを認めた。この結果を図 5 に示した。

アミンが触媒活性を示すために、分子内に OH 基を持つことが必要であるとしたが、3 種のエタノールアミン、すなわちモノ-(MEA)、ジ-(DEA) およびトリ-エタノールアミン (TEA) について OH 濃度を一定にし、その触媒活性を比較してみた。反応温度 50°C , nFe/(アミン) モル比 = $1/10$, 四塩化炭素 1 mol に対するアミンの OH モル数を 3×10^{-3} になるように加えて行なった。この結果を図 6 に示した。表 3 に示したように、3 種のエタノールアミンのアミン濃度を一定にした場合の触媒活性は、TEA $\gg$ DEA $\gg$ MEA であった。OH 濃度を一定にした場合、三者の触媒活性は DEA > TEA > MEA となるが、アミン濃度一定の場合に比較して、触媒活性の差はかなり小さくなるのがわかる。OH 基がこの触媒活性に重要な役わりを持っていることを示している。

図 6 エタノールアミン濃度およびエタノールアミンの OH 濃度と触媒活性 (50°C)

—: OH 濃度一定,: アミン濃度一定
●: トリエタノールアミン: 1×10^{-3} , ○: ジエタノールアミン: 1×10^{-3} , ●: モノエタノールアミン: 1×10^{-3} , ○: ジエタノールアミン: 1.5×10^{-3} , ●: モノエタノールアミン: 3.0×10^{-3}

3.6 鉄塩以外の有効な金属塩

nFe 以外の金属塩を用いた場合の触媒活性の有無、および優劣を検討した。有機過酸化物併用の場合⁶⁾に得られた結果から銅、コバルトおよび鉛のナフテン酸塩を選び、TEA 濃度 5×10^{-3} , (金属)/ CCl_4 モル比 5×10^{-4} , および 50°C の一定条件で反応を行なった。この結果を図 7 に示した。鉄塩が最も活性が高く、銅塩がこれにつぎ、コバルト、鉛の塩の活性は低い。銅塩を用いた場合は、初期速度は鉄塩の場合と同程度であるが、後期において急激に速度が減少する。これは TEA に対するモル比を nFe の場合の最適値である 0.1 にとったからで、銅塩の場合は最適モル比は約 $1/30$ であり、金属塩の種類によって最適モル比が異なるのがわかる。また触媒活性の大小は用いる単量体の種類によ

図 7 各種の金属塩と触媒活性 (50°C)

●: ナフテン酸鉄, ○: ナフテン酸銅, ▲: ナフテン酸鉛
○: ナフテン酸コバルト
(ナフテン酸金属)/ $\text{CCl}_4 = 5 \times 10^{-4}$, TEA/ $\text{CCl}_4 = 5 \times 10^{-3}$

ても異なり、プロピレン-四塩化炭素の反応において鉄塩より銅塩の方が高い触媒活性を示した。

3.7 カルボン酸鉄塩単独の反応開始能

著者らはさらにアミン類を併用しないで、カルボン酸金属単独でも第一鉄塩であれば反応開始能力のあることを見いだした。アミンを併用する系では活性は金属の原子価に関係しないが、単独系では第一鉄塩にかぎられることから、両者の反応機構は類似している点があるものと思われる。

nFe 濃度を $1 \sim 10 \times 10^{-3}$ の範囲内で、 50°C において鉄塩濃度の影響をしらべた。この系ではアミン併用系に比較して上限濃度が低く、 4×10^{-3} を越えると急激に反応速度が減少してくる。また濃度の大小にかかわらず、時間の経過とともに反応速度の減少が著しいのも特徴的である。

nFe/ $\text{CCl}_4 = 4 \times 10^{-3}$ における 24°C から 60°C の範囲で、見かけの活性化エネルギーを求めると 17.5 kcal/mol となり、アミン併用系触媒の 4.2 kcal/mol と比較してかなり大きい値を示すが、通常のラジカル開始剤と比較すると小さい。これを図 8 に示した。

図 8 nFe 単独触媒を用いた場合の反応速度の温度依存性
nFe/ $\text{CCl}_4 = 4 \times 10^{-3}$

上記と同じ触媒濃度において、二、三のカルボン酸鉄塩について、カルボン酸の種類の影響を 50°C において示した。この結果を表 5 に示す。活性を示さなかったステアリン酸鉄と、オクチル酸鉄は分析の結果 Fe^{3+} のみであり、活性を示したナフテン酸鉄およびオレイン酸鉄は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合物であった。したがって Fe^{2+} がラジカル発生に関与することがわかる。しかしながら、市販のカルボン酸鉄においては、 Fe^{2+} の含有率は約 30% 程度であり、この程度の含有率ではアミン併用系触媒と比較すると、触媒活性ははるかに小さい。

表 5 カルボン酸鉄塩の種類と触媒活性

カルボン酸鉄塩	鉄の原子価	反応速度 (mol %/min) $\times 10^3$
ナフテン酸	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	11.8
オレイン酸	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	3.2
ステアリン酸	Fe^{3+}	0
オクチル酸	Fe^{3+}	0

3.8 水分の影響

nFe 単独系および TEA-nFe 系を用いた場合の反応において、系の中に存在する水分の影響をしらべた。四塩化炭素の水分含有量は、カールフィッシャー法によった。エチレンガス中の水分は非常に微量 (約 10 ppm) であり、エチレンガスの使用量自体も少ないので無視した。この結果を図 9 に示した。TEA-nFe 系においては、0.2 wt % 以下、nFe 単独系においては、0.05 wt % 以下の水分は反応に対してなら影響を与えないが、それぞれ上記の水分量を越えると反応は急激に妨害される。過酸化合物やアゾ化合物などを用いる通常のラジカル反応にあっては、水分の影響がないことはよく知られているが、この触媒系にあっては、DPPH (ジフェニルピクリルヒドラジン) や、*p*-ベンゾキノンなどによって禁止されることや、次報以下で述べる共重合反応性比の値⁹⁾もラジカル重合機構であることが確実であるので、水分がラジカル発生に関与することがわかる。すなわち、水の存在によって、nFe の一部が加水分解して、四塩化炭素に不溶になるためと考えられる。とくに TEA のような比較的強い塩基が存在する場合、明らかに四塩化炭素に不溶の沈殿が認められる。

3.9 反応中における Fe の挙動

nFe 濃度を 1×10^{-3} とし、50°C において反応の進行にともな

図 9 nFe 単独触媒系および nFe-TEA 触媒系の反応における水分の影響 (50°C)

● : nFe-TEA 触媒系, ○ : nFe 単独触媒系

図 10 nFe 単独触媒系における反応率と Fe の原子価 (50°C)

● : 反応率 (mol %), ○ : Fe^{2+}/Fe (wt %)
nFe/ $\text{CCl}_4 = 1 \times 10^{-4}$

って鉄の原子価がどのように変化するかをしらべた。ここで用いた nFe は前に述べたように Fe^{2+} の含有率は、約 30% で、残り 70% は Fe^{3+} である。図 10 に示したように、反応の進行にしたがって、 Fe^{2+} は漸次減少して Fe^{3+} に酸化され、 Fe^{2+} 含有率が約 10% になると反応は完全に停止する。さらに 30% Fe^{2+} 含有の nFe に室温で空気を吹き込み、酸化して Fe^{2+} が 10% 程度になった nFe を用いて 50°C で反応を行なったが、反応は起こらなかった。

ついで TEA 濃度および nFe 濃度をそれぞれ 1×10^{-2} , 1×10^{-3} とし、50°C における反応の進行と、 Fe^{2+} の変化の様子をしらべた。この結果を図 11 に示した。TEA, nFe を系中に加えると、ただちに Fe^{3+} の還元が起こり、100% 近くが Fe^{2+} となり、エチレンの吸収がなくなるまで一定である。四塩化炭素の存在しない系で、不活性ガス気流下で TEA と Fe^{3+} とを上記と同一の条件で接触しても、 Fe^{3+} の還元は起きず、エチレンの吸収もない。

さらに nFe 単独系において、nFe 濃度を 1×10^{-3} とし、50°C の条件で反応させると図 12 のようになることは、さきに図 10 において示したが、約 130 分後で反応がほとんど進行しなくなり、 Fe^{2+} の含有率が約 10% 程度になった時点で、さらに TEA を 1×10^{-2} 添加した (図 12 中の矢印の点)。するといったん停止した反応は、再び急激に起こり (反応速度 $27 \times 10^{-3} \text{ mol \% / min}$)、

図 11 nFe-TEA 触媒系における反応率と Fe の原子価 (50°C)

● : 反応率 (mol %), ○ : Fe^{2+}/Fe (wt %)
TEA/ $\text{CCl}_4 = 1 \times 10^{-2}$, nFe/ $\text{CCl}_4 = 1 \times 10^{-3}$

9) 茂木, 進藤, 高橋, 昭和 38 年 11 月 有機合成化学協会総合研究発表会。

図 12 TEA-nFe 触媒系における TEA の役割 (50°C)

- : nFe-TEA 系における Fe^{2+}/Fe の wt %
- ▲: nFe 単独系における Fe^{2+}/Fe の wt %
- : nFe-TEA 系における反応率 (mol %)
- : nFe 単独系における反応率 (mol %)
- $\text{nFe}/\text{CCl}_4 = 1 \times 10^{-3}$, $\text{TEA}/\text{CCl}_4 = 1 \times 10^{-2}$

反応系中の Fe^{2+} の含有率も 85% 以上になり、はじめから TEA-nFe を共存させて反応させた場合の反応速度 $25 \times 10^{-3} \text{ mol \%}/\text{min}$ にきわめて近い値を示した。窒素下で四塩化炭素と nFe を 2 時間共存させたものも、 Fe^{2+} の含有率は 10% 前後に低下し、触媒活性を持たなくなるが、この系に TEA を添加すると、上記の場合と同様に触媒活性を示すようになる。

3・10 触媒の前処理

TEA 濃度 $= 1 \times 10^{-3}$, nFe 濃度 $= 1 \times 10^{-4}$ に相当する TEA と nFe とを 20 ml の三角フラスコにとり、窒素ガスを流しながら 50°C で 0, 2, 4, 7, 8 および 24 時間共存させた後、少量のキ

表 6 触媒前処理の影響

前処理時間 (hr)	反応速度 (mol %/min) $\times 10^3$	反応率 (mol %) 120 min 後
0	3.11	0.34
2	3.00	0.32
4	2.50	0.31
7	2.72	0.29
8	2.60	0.28
24	2.50	0.27

図 13 各種のビニルモノマーと四塩化炭素の反応性 (50°C)

- : プロピレン, △: 塩化ビニル, ▲: ブタジエン
- : エチレン, ●: 1-ブテン, ○: イソプレン
- $\text{TEA}/\text{CCl}_4 = 1 \times 10^{-3}$, $\text{nFe}/\text{CCl}_4 = 1 \times 10^{-4}$

シレンで一定量の四塩化炭素中に流し込んで反応を行ない、このような前処理の反応におよぼす影響を検討した。この結果を表 6 に示した。

前処理を行なった場合は、行なわなかった場合と比較してやや触媒活性は低下するが、前処理時間の長短による影響はあまりないといえよう。

3・11 各種のビニルモノマーと四塩化炭素の反応

テロメリゼーション反応において、四塩化炭素をテロゲンとした場合、これと反応するタクソゲンは各種知られている¹⁰⁾。ここでは α -オレフィンとして、エチレンの他にプロピレン、1-ブテン、イソブテン、ジエン化合物としてブタジエンを、またビニル化合物として塩化ビニルを取り上げて、TEA-nFe 触媒によって四塩化炭素との反応を試みた。実験条件は反応温度 50°C, TEA 濃度および nFe 濃度をそれぞれ 1×10^{-3} および 1×10^{-4} とした。この結果を図 13 に示した。プロピレン、塩化ビニルおよびブタジエンはエチレンよりよく反応する。

4 考 察

この触媒系による反応は誘導期を示し、DPPH や *p*-ベンゾキノンを加えると反応が禁止され、あるいはスチレンとメチルメタアクリレートとの共重合反応の反応性比の値⁹⁾ などから、反応がラジカルで進むことがわかる。

nFe 単独の場合は、あらかじめ空気で酸化して 100% Fe^{3+} としたものは触媒活性を示さないが、はじめ約 30% の Fe^{2+} を含有している nFe を用いると、四塩化炭素中で酸化され、約 10% の Fe^{2+} に減少し、触媒活性を示さなくなる。

この段階でさらに TEA を加ええると、いったん酸化された Fe^{3+} はただちに還元され Fe^{2+} となり、触媒活性は急激に増大する。

nFe と TEA のみを接触しても Fe^{3+} の還元は起きず、したがって触媒活性を示さないが、四塩化炭素中においては Fe^{3+} の還元がただちに起こり、 Fe^{2+} の含有率は 90% 程度になって、エチレンの吸収がなくなるまで一定値を示す。これらのことから、反応の開始には四塩化炭素が必要であることがわかる。

nFe 単独系では疑いもなく (1) 式で示されるように、 Fe^{2+} による Cl の引き抜きであろうが、アミンが共存する系にあっては、次の反応が起こるのであろう。

(1) 式が比較的遅い反応であるので、(2) 式に示す反応が同時に、ただちに起こり、見かけ上 Fe^{3+} の含有率が少なくなるのであろう。アミンと四塩化炭素の反応については、すでに研究が行なわれており、たとえば Collins¹¹⁾ は室温でアミン塩酸塩を得ており、この系に銅塩を添加すると反応が促進されることも知られている¹²⁾。またモノエタノールアミンと四塩化炭素の錯塩も見いだされている¹³⁾。Foster ら¹²⁾にしたがえば、(3) 式の反応は金属イオンが存在しても、その反応速度は余り大きくはないが、

10) たとえば高木, 浅原, 有機合成化学, 19, 172 (1961).

11) R. H. Collins, *Chem. & Ind.*, June 1, 704 (1957).

12) N. H. Cromwell, P. W. Foster, M. M. Wheeler, *Chem. & Ind.*, Feb. 14, 228 (1959).

13) V. V. Udovenko, M. V. Artemenko, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 4, 352 (1959).

3・7 で述べたように、 Fe^{2+} を 30% 含有する $n\text{Fe}$ の量を増加しても、反応速度は増大しないことから、開始反応はおそらく (1) および (3) 式によるのであろう。

TEA 濃度を大きくした場合、 $(\text{TEA}/\text{CCl}_4 \text{ モル比} = 5 \sim 10 \times 10^{-2})$ ガスクロマトグラフによって、生成物中に少量の HCCl_3 が検出されたが、この反応における上限濃度以下においては検出されなかったため、次式 (4) に示すような反応は比較的起こりがたいものと考えられる。

特級の四塩化炭素中には遊離の HCl は含有されていないが、硫酸洗浄、アルカリ洗浄および水洗を行なった後に、精留乾燥を注意深く行なった四塩化炭素を用いても、反応初期に水、四塩化炭素に不溶で、アルコールに可溶のアミン塩酸塩の生成が確認され、反応終期に濃褐色のハルツが生成する。反応系中にメタノールが共存して温度が高い場合は¹⁴⁾

のような反応によって塩化水素が発生してアミン塩酸塩を形成するが、メタノールの存在しない 50°C 前後の反応条件下では考えられないので、(1) および (2) 式によって塩酸塩が (5) 式のように生成するものと考えられる。

反応の進行に伴って、四塩化炭素、水およびアルコールなど

14) Razuvaef, *Zhur Obshchei Khim.*, 23, 1376 (1952).

に不溶の濃褐色のハルツが生成することはすでに述べたが、これはおそらく次の (6) 式に示すような錯塩を形成して安定化するのであろう。

トリエタノールアミンは強アルカリ性溶液中で Fe^{3+} と反応して、安定なキレート化合物を生成することは知られているが¹⁵⁾、アミン塩化物が Fe^{2+} と反応して (6) 式のような生成物ができるという直接的な証明は得られていない。したがって反応終了後の系中に鉄イオンの約 90% が Fe^{2+} であることの証明に対して、すでに述べたように、(2) 式の反応が早いので、見かけ上 Fe^{2+} が大部分を占めていると考えられないでもないが、おそらく (6) 式によるような反応も一部起こるのであろう。

$\cdot\text{CCl}_3$ が生成した後は通常の機構にしたがって生長が進むものと考えられる。

(昭和 38 年 11 月、有機合成協会、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」において発表)

本研究を行なうに当って、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。

15) Pribil, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19, 58 (1954); Pribil, *ibid.*, 19, 465 (1954).

スチレン-*p*-クロルスチレン-四塩化炭素系のコオリゴメリゼーション^{*1}

(昭和 40 年 9 月 30 日 受理)

土田 英俊^{*2}・奥野善次郎^{*3}・八尾 巍^{*2}・篠原 功^{*2}

α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として 60°C でスチレン-*p*-クロルスチレン-四塩化炭素系のコオリゴメリゼーションを行ない、この系の見掛けの連鎖移動定数から、動力学的にスチレン (M_1)、*p*-クロルスチレン (M_2) の連鎖移動定数 c_{s1} , c_{s2} を求め、これが単独重合の場合の値とよく一致することを認めた。

	c_{s1}	c_{s2}
コオリゴメリゼーション	0.011~0.012	0.001~0.002
オリゴメリゼーション	0.009~0.011	0.004~0.005

四塩化炭素との反応性で *p*-クロルスチレンラジカルの方がスチレンラジカルよりも小さいのは、置換塩素の電子吸引効果と考えられる。また共重合におけるモノマー反応性比は、 60°C で $r_1=0.76$, $r_2=1.76$ となり、塊共重合における値 $r_1=0.74$, $r_2=1.025$ と比較して、 r_2 が大きい。これは移動剤の添加による生長末端のモノマー選択性が変化するためと考えられる。 Q, e 概念からの考察も試みた。

1 緒 言

低重合体を一般にオリゴマーと称し、その生成反応をオリゴメリゼーションというように¹⁾、比較的重合度の低い共重合体生成

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 11 報)」とする。前報 *J. Polymer Sci.*, A3, 1401 (1965).

*2 Eishun TSUCHIDA, Takamu YAO, Isao SHNOHARA 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区戸塚町。

*3 Zenjiro OKUNO 株式会社リコー総合研究所：東京都大田区馬込町西田。

1) 土田、篠原、有機合成化学, 22, 33 (1964).

反応をコオリゴメリゼーション (cooligomerization)、この時生成する共低重合体をコオリゴマー (cooligomer) と称することができる。たとえば溶媒への連鎖移動を利用したコオリゴメリゼーションは、テロ共重合 (telo-copolymerization, intertelomerization)²⁾とも呼ばれているが、これに関する報告例は少なく、動力学的な取り扱いもほとんどなされていない。

従来ラジカル重合反応において、個々のモノマーの溶媒に対する連鎖移動定数から、共重合での見掛けの連鎖移動定数を推定す

2) 高木、浅原、有化合, 19, 172 (1961); 井本, “有機電子論 (II)” (1954) p. 266.