テロメリゼーション

高木 行雄*・浅原 照三*

Telomerization

Yukio TAKAGI, Teruzo ASAHARA

まえがき

テロメリゼーション (telomerization) は連鎖移動剤中における溶液重合と考えることができる。

このような反応は以前から知られていたが、明確にテロメリゼーションなる言葉で表現されるようになったのは、1945年頃からであって、Kharasch および Du pont 社の研究者達によって発展されたものである。その後ソ連においてもこの反応に注目し、現在までに多数の研究報告がなされている。最近の石油およびガス化学の発達には、その一環であるテロメリゼーションにも大きな影響をおよぼし、しだいに多くの関心が払われてきている。

広範囲のテロメリゼーションに関する一般的な諸問題については多数の発表¹⁻⁸⁾があるので簡潔にし、本書では合成化学の面から最も重要と考えられるエチレンのテロメリゼーションについて、その概要を述べることにする。

I. テロメリゼーション

周知のように、ビニル重合反応を活性な溶媒中で行なえば、低重合度のポリマーが得られる。

テロメリゼーションはこのような連鎖移動を主とする重合反応であって、一般につぎのように表わされる。

ここに XY は溶媒でテロゲン (telogen) とよばれ、A は不飽和化合物でタクソゲン (taxogen) といい、反応生成物をテロマー (telomer) とよんでいる。

すなわちテロマーの特徴はポリマーと異なる低分子量 (一般に炭素数は 3~20 位) の重合体であり、末端基の構造が明らかなことである。

またこの反応は重合反応の場合と同様な開始剤あるいは

は触媒によって進行し、大多数のテロメリゼーション反応例はラジカル反応として知られている。

しかしラジカル反応による機構は、二重結合へのラジカル付加とラジカル連鎖重合反応とからなるもので、一般にはつぎのように表わされる。

反応機構から明かなようにテロマーの生成には、溶媒 (テロゲン) への連鎖移動^{10,12,13)}および連鎖移動によって生成した新ラジカル付加に対する不飽和化合物の反応性¹⁴⁻¹⁶⁾の両者が重要な役割をもっており、またこれらはテロマーの重合度 (n) をも支配するものと思われる。一般にタクソゲンの重合度は 15 位までのものが多く、普通 n>1 以上のテロマーを生成する反応をテロメリゼーションとよんでいる。

ラジカル機構によるテロメリゼーションの開始過程には、つぎに示すような例も知られている。

すなわち過酸化ベンゾイルの存在下における四塩化炭素とシクロヘキセンとのラジカル反応では、2-クロルシクロヘキシルベンゾエートが分離され、このものの生成は次式のように説明されている¹¹²⁾。

また過酸化ベンゾイルの存在下での四塩化炭素とプロ

* 東京大学生産技術研究所 (千葉市彌生町 1)

ピレンおよびヘプテン-1 とのラジカル反応では、つぎに示す2通りの開始過程が認められるという¹¹²⁾。

あるいは

連鎖反応の停止機構はラジカルの再結合または不均斉化によるものと考えられている。

しかしながらアリル化合物をタクソゲンとして用いた場合の連鎖停止機構は、つぎに示すように α -メチレン基の水素が引き抜かれて生成したアリルラジカルが共鳴安定化するためであると説明されている^{112, 95)}。

ここに $X\cdot$ は $BzO\cdot$, $Ph\cdot$, $\cdot CCl_3$, $CCl_3(CH_2CHCH_2R)_n\cdot$ である。なおテロメリゼーションは重合反応と同様に radical telomerization, ionic telomerization, inter telomerization および thermal telomerization に分類することができるが、これらに関しては後述する。

II. 反応開始剤および触媒

テロメリゼーションの反応開始剤および触媒は、一般に重合反応と同一の開始剤および触媒が用いられる。すなわちアシルパーオキシド¹⁷⁾, アルキルパーオキシド¹⁷⁾, ハイドロパーオキシド^{17, 18)}, 過酸化水素^{17, 19, 20)}, 過酸の塩^{17, 21~23)}, アスカリドール^{17, 24, 25)}, 脂肪族のアゾ化合物, テトラアルキル鉛^{17, 21, 26, 27)}, テトラフェニル鉛^{17, 21)}, テトラフェニルスズ²¹⁾, ペンタカルボニル鉄^{28, 29)}, ジアルキル水銀²¹⁾, 有機マグネシウム化合物¹⁸⁾, ヒドラジン^{22, 23, 26, 27)}, ヘキサクロロエタン²³⁾, ケタジン²⁷⁾, アミンオキサイド¹⁷⁾ などのほかナトリウム・テトラボレート²²⁾, $KClO_4$ - MnO_2 ³⁰⁾, オゾンとヨード³¹⁾, 過塩素酸³²⁾, 硫酸³³⁾, 過硫酸カリウム³⁵⁾, BF_3 - CH_3COOH ³³⁾ および塩化第二鉄³⁴⁾, 塩化アルミニウム⁵²⁾, 塩化第二スズ^{53~56)}, 塩化亜鉛⁵³⁾などのフリーデル・クラフツ型触媒も用いられている。これらのうち過酸化ベンゾイル, ジ-*tert*-ブチルパーオキシド, アゾビスイソブチロニトリルなどの過酸化物あるいはアゾ化合物が最もよく使用されている。

また紫外線^{36~43, 49~51)}あるいは放射線照射⁴⁴⁾も反応の開始に用いられ, エチレンと四塩化炭素との反応において, 反応温度および圧力を低下させる目的で, 水銀灯および Co^{60} の放射線照射を用いた報告がある⁴⁵⁾。

なおフリーデル・クラフツ触媒を用いた場合のテロメリゼーションは, アンモニアあるいはピリジンまたはジエチルアミンのような有機塩基を加えれば反応は停止される^{57, 58)}。

多数のテロメリゼーション反応例において, 通常酸素は禁止剤として作用するが, 反対に微量の酸素が反応を促進することが知られている。このような例としては, エチレンと塩化水素²⁰⁾, エチレンと 1,3-ジオキソラン²²⁾, 四フッ化エチレンと硫化物³¹⁾との反応などがある。また過酸化ベンゾイルを開始剤とするエチレンと四塩化炭素との反応でも, あらかじめ四塩化炭素液中に溶解させた微量の酸素によって, $Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3$ の重合度が調節できるという特許がある⁶⁰⁾。

開始剤濃度は一般に反応速度およびテロマーの収量に対して影響をおよぼすが, テロマーの組成には大きな差異はない。たとえば開始剤濃度によるテロマーの組成および平均分子量はエチレンとアルコール^{48, 60)}, およびエチレンと四塩化炭素^{46, 61~63)}とのテロメリゼーションの場合, 大体一定であることが認められている。

しかしながら開始剤濃度によって影響される例もあり, たとえばメタアクリル酸とトリアルキル・ホスファイトとの反応では, テロマーの平均分子量は過酸化ベンゾイルの濃度とともに増加することが報告されている⁶⁴⁾。

フリーラジカルによるテロメリゼーションはいずれの場合でも, 反応開始剤の分解温度近くで反応が開始されるから, 反応開始温度は開始剤の種類によって大体一定した幅をもっている。

たとえばエチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションにおいて, ジ-*tert*-ブチルパーオキシドでは 130~140°C, 過酸化ベンゾイルでは 95~105°C, アゾビスイソブチロニトリルの場合は 80~90°C である⁴⁶⁾。また有機金属化合物を用いた場合の反応は 130~300°C で行っている²¹⁾。

反応温度を上昇させると開始剤の分解速度も増大し, 単位容積当たり多量のフリーラジカルが発生するが, 反応に利用される%が小さいために, 大部分が安定化し, テロマーの収量が減少する^{45, 46)}。したがって適当な反応速度で進行するような温度範囲の開始剤を選ぶ必要がある。なおオレフィンとアルコール類とのテロメリゼーションでは, アルキルパーオキシドは開始剤として有効であるが, アシルパーオキシドでは反応が開始されないことが報告されている^{47, 48)}。

過酸化ベンゾイル(反応温度 80 および 140°C), α -キユミル・ヒドロパーオキシド (150°C), ヘキサクロロエタン (150°C), アゾビスイソブチロニトリル (80°C)

によってオレフィンとアルコールとのテロメリゼーション反応が開始されないのは、つぎのように説明されている⁴⁷⁾。

すなわち、エチレンとエタノールとのテロメリゼーションにおいて *tert*-ブチルパーオキシド (あるいは *tert*-アミルパーオキシドおよび 2,2-ビス-(*tert*-ブチルパーオキシ)-ブタン) を開始剤として用いれば、反応はつぎの方式によって進行するものと推定される。

あるいは

しかしながら過酸化ベンゾイルの存在下では、次式に示すように生成した $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ ラジカルがエチレンよりも過酸化ベンゾイルと反応して、消滅するためと考えられている。

フリーラジカルによって開始される多くの重合反応での重合速度は、開始剤濃度の平方根に比例するが、エチレンとアルコールとのテロメリゼーションにおいても、このような関係の適用が認められている⁴⁸⁾。

III. タクソーゲン (不飽和化合物)

不飽和化合物が一般にタクソーゲンとして用いられるが、テロメリゼーションに用いられる不飽和化合物は重合しやすい α -オレフィンが多く、またそれ自体では単独重合しにくいオレフィンも用いられる。

すなわちエチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、オクテン-1 などのモノオレフィン、ブタジエン、イソプレン、クロロブレンなどのジエン系化合物、四フッ化エチレン、クロロトリフルオルエチレンなどのフッ素化オレフィンおよびハロゲン化オレフィン、シクロヘ

キセンなどの環式不飽和化合物、スチレン、メタアクリル酸、アクリル酸メチル、酢酸ビニルなどのビニル系モノマー、三重結合を有するアセチレンが用いられている。

一般にアセチレン系化合物は対応するオレフィンよりもテロメリゼーションを起しにくい⁴⁹⁾。

なお単独ではないが一酸化炭素もタクソーゲンとして用いられる⁵⁰⁾。

重合しないクロロオレフィンではテローゲンとして用いられ、他のオレフィンとテロメリゼーションを起すことができる。たとえばテトラクロロエチレン ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$) はエチレンと反応して $\text{CCl}_2=\text{CCl}$ 基を含むテトラクロロアルケン (偶数個の炭素数) を生成する⁵¹⁾。

アリルクロライドは次式に示すように、塩酸と反応する場合にはタクソーゲンとして作用するが^{57, 58)},

エチレンと反応する場合にはテローゲンの役目をするようになる⁵⁹⁾。

ラジカル付加に対するオレフィンの相対反応性はテロマーの平均重合度に大きな影響をおよぼす。これに関し、Kharasch ら^{14, 15, 70)}はトリクロロメチルラジカル ($\text{Cl}_3\text{C}\cdot$) の付加反応に対する各種不飽和化合物の相対反応性を研究した。その方法は2種の不飽和化合物の等モル混合物と、その4倍のモル数のブromトリクロロメタン (BrCCl_3) とを光化学的開始剤によって、不飽和化合物の25~50%が反応するまで競争させるのである。オクテン-1の反応性を1とすれば、不飽和化合物の相対反応性を示すものとして、つぎの値を得ている。表1にこれを示す。

表1 $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ ラジカルに対する不飽和化合物の相対反応性

不 飽 和 化 合 物	相 対 反 応 性	反 応 性 の 標 準 物 質
シクロペンタジエン	4.5	オクテン-1
1,3-シクロヘキサジエン	4.0	"
イ ン デ ン	3.0	"
ビ・シクロ-(2,2,1)-ヘプテン-2	1.2	"
ジシクロペンタジエン	1.05	"
オ ク テ ン-1	1	"
シ ク ロ ペ ン テ ン	0.80	"
シ ク ロ ヘ キ セ ン	0.24	"
ビ・シクロ-(2,2,2)-オクテン-2	0.11	"

不飽和化合物	相 対 反 応 性	反 応 性 の 標 準 物 質
ブタジエン-スルホン	0.06	オクテン-1
メタアリルクロライド	1.6	"
2-エチル-1-ブテン	1.4	"
β -メチルスチレン	1.1	"
2-メチル-2-ブテン	0.9	"
桂皮酸エチル	0.8	"
酢酸ビニル	0.8	"
アリルベンゼン	0.7	"
アリルクロライド	0.5	"
アリルシアナイド	0.3	"
4,4,4-トリクロル-1-ブテン	0.3	"
α -メチルスチレン*	4.2	スチレン
ブタジエン*	2.0	"
スチレン*	1	"
m-クロルスチレン*	1.0	"

* これらの不飽和化合物はオクテン-1 よりも反応しやすいので、スチレンを対照にして相対反応性が測定されている。

なおラジカル重合しやすい多くのビニルモノマーの低重合体には、非常に活性な連鎖移動剤である四臭化炭素がテロゲンとして用いられているが、酢酸ビニルは四塩化炭素を過剰に使用すれば低分子量のテロマーが得られる⁷³⁾。またテロメリゼーションの利用として、ゴムをタクソゲンとして使い、過酸化物の存在の下にテロゲン（四塩化炭素などの塩素化合物）中で反応させて得られる、ハロゲンを含むゴム誘導体の製造法もある⁷²⁾。

IV. テロゲン（溶媒）

活性ハロゲンを含む有機化合物および無機化合物、活性水素を含む有機化合物および無機化合物がテロゲンとして用いられる。

このようなハロゲン化合物としてはポリハロゲン化メタン (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2ICl , BrCCl_3 , CF_2Br_2 , ClCF_2Br , CF_3I など), ハロゲン化炭化水素 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ など), ハロゲン化不飽和炭化水素 ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, など), ハロゲン化脂肪酸およびエステル (CCl_3COOH , $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$ など), ハロゲン化アルコール ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ など) および無機ハロゲン化合物 (HCl , CNCl , SCl_2 , SO_2Cl_2 など) がある。また活性水素をもつ化合物としては炭化水素 ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$ など), アルコール (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$), アルデヒドおよびケトン (CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, CH_3COCH_3 など), カルボン酸およびエステル (CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$, HCOOCH_3 など), シラン (Cl_3SiH , MeCl_2SiH , Et_3SiH , PhSiHCl_2 など), メルカプタン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ など), 複素

環状化合物

無機化合物 (NaHSO_3) などのほか有機リン化合物 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$) がある。

これらの化合物はラジカル機構によるテロメリゼーションを行う場合、分子内の水素原子あるいはハロゲン原子が引き抜かれてラジカルを生成し、タクソゲンの付加重合および連鎖移動によってテロマーが形成するから、テロゲンのラジカル分裂位置は、テロマーの構造を考察する上に重要なものである。

タクソゲンに対するおもなテロゲンのラジカル分裂位置を示すつぎようになる。

a) 水素原子の引き抜きによるもの

b) ハロゲン原子の引き抜きによるもの

このようにして、テロゲンを適当に選べば分子中に1個または2個の官能基をもつテロマーが得られる。四臭化炭素またはブromトリクロルメタンとオレフィンとのラジカル反応では、おもに1:1付加生成物が得られている^{10,11,14,15,84)}。このことは移動反応速度が成長反

応速度にくらべて速いことを意味し、テローゲンの性質もまたテロマーの平均重合度に大きな影響をおよぼすことになる。

テローゲンはすなわち連鎖移動剤であり、四塩化炭素およびブロムトリクロルメタンなどは非常に強力な連鎖移動剤として知られているが、一方タクソーゲンの反応性にも大いに問題がある。

テロメリゼーションにおける場合と同様な低重合体ラジカルによる移動については、Lewis らによりアリル化合物と四塩化炭素またはクロロホルムとの低重合体について移動定数 (C 値) が決定されている⁹⁵⁾。その結果を表 2 に示す。

移動定数は n によって変化し、 n が小さいほど C 値は小さくなっている。

また各種アルコールの移動定数を比較するために、Urry らは⁹⁷⁾アルコールとオレフィンについての C 値を計算している。表 3 はその結果である。

表 2 $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CH}_2-\text{CRR}')_n\cdot$ の C 値

	C_1	$\text{C}_{>1}$	C_1	C_2	$\text{C}_{>2}$
イソブチレン-四塩化炭素	1.4	17			
プロピレン-四塩化炭素	1	5~10			
プロピレン-クロロホルム	0.1	0.8	0.11	0.55	1.03
アリルクロリド-四塩化炭素	0.01	0.28	0.01~0.02	0.10	0.48
酢酸アリル-四塩化炭素	0.01	1.2	0.01	0.5	2.0

表 3 アルコール-オレフィン付加反応における移動定数

アルコール	オレフィン	$[\text{M}]/[\text{S}]$	$\bar{P}$	C
メタノール	オクテン-1	0.015	2.42	0.011
エタノール	エチレン	ca. 0.053	3.76	ca. 0.019
エタノール	ヘキセン-1	0.026	2.49	0.017
エタノール	オクテン-1	0.023	2.02	0.023
プロパノール-2	エチレン	ca. 0.047	1.82	ca. 0.057
プロパノール-2	オクテン-1	0.025	1.48	0.052
プロパノール-2	オクテン-1	0.040	1.63	0.063
ブタノール-1	オクテン-1	0.017	1.63	0.027
ブタノール-2	オクテン-1	0.039	1.75	0.052
シクロヘキサノール	ヘキセン-1	0.030	1.77	0.039

表 3 によれば反応性は第二アルコール > 第一アルコール > メタノールの順で、また温度による C 値の著しい変化はないと述べている。

また最近 Kirkland⁹⁶⁾ はアルコールとエチレンとのテロメリゼーションにおいて、低圧のエチレンを使用し、主生成物である 1:1 付加物の生成量を比較している。イソプロパノールおよびエタノールとの反応の比較では、イソプロパノールから得られる 1:1 付加物の生成

量が非常に多く、メタノールとの反応では 1:1 付加物の生成量はエチレン分圧に無関係であった。

これらの結果からは、アルコールによる C-H 結合の反応性の順が、第二アルコール > 第一アルコール > メタノールとなり、上記 Urry らの結果と一致している。塩酸-アリルクロリドの C 値を測定した Mayo⁹⁸⁾ によれば、鎖長の大なる生長ラジカルは、やはり C 値が大きく、また四塩化炭素と比較して塩酸が強力な連鎖移動剤であることを認めている。

V. Radical telomerization

1. ポリクロルメタンとエチレンのテロメリゼーション 四塩化炭素とエチレンとのテロメリゼーションは内外ともに最も詳細に研究されており、反応機構はつぎのように示されている。

常圧でこの反応を行なえば、 $n=1$ すなわち 1:1 付加物が主生成物であるが¹⁰⁾、エチレン圧力の増加によりしだいに n の大なる $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロルアルカンの生成量が増加することを最初に報告したのは Joyce ら^{93, 117)} で、270 atm までの圧力の影響が研究された。

その後ソ連の Nesmeyanov 一派はこの反応に着目し、反応生成物におよぼすエチレンの相対濃度と圧力との影響をそれぞれ単独に研究した結果、100~150 atm の圧力下でも高分子量 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロルアルカンが合成できる可能性を示した⁷⁴⁾ (表 4)。

Karapetjan ら¹¹³⁾ もアゾイソブチロニトリル (ABIN) を開始剤とし、ポンプ圧入式

オートクレーブを用いて温度および反応時間の影響を研究し、四塩化炭素の変化率は 90°C の場合に最高となり、100°C の場合では 20~30 min で反応は実際上終了し、四塩化炭素の変化率は 90°C の場合よりもいじりしく小さいことを見出している。

またこれらの結果をもとにして $\text{C}_{>9}$ の高分子量 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロルアルカンを得るために、圧力 140~150 atm、温度 90~95°C、ABIN 濃度 8~10 g/ CCl_4 、

表 4 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカンの組成とエチレン相対濃度

仕 込 量		圧 力 atm	CCl_4 変換率 %	テトラクロロアルカン 混合物の組成 %		
CCl_4 mol	C_2H_4 mol/mol			C_5	C_7	$\text{C}>7$
4	5	110	64	37	30	31
3.6	5.3	200	67	19	22	59
2.0	6.5	110	69	33	27	39
3.1	6.2	130	53	29	26	45
3.1	6.1	140	66	25	26	49
3.1	6.9	150	70	21	21	58
1.0	14	100	77	30	28	42
1.75	13	150	59	14	19	67
1.0	20	150	58	9	12	79
0.5	27	100	80	19	20	61
0.5	40	150	38	3	3	94

開始剤 ABIN, 反応温度 90°C, 反応時間 4~5 hr.

エチレンの相対濃度 10~11.5 mol/ CCl_4 mol の条件下にて連続流動式の合成実験を行い, 18~22 wt % の C_{11} ~ C_{15} のフラクションを得ている¹¹³⁾。

開始剤濃度の増加はテトラクロロアルカンの収量および組成に影響をおよぼし, 濃度の増加とともにテトラクロロアルカンの収量は増加し, またテトラクロロアルカンの組成については C_5 フラクションはわずかに増加するが, $\text{C}>7$ フラクションは逆に徐々に減少することが認められている⁶³⁾。

このほか Ovakimyan ら⁴⁵⁾の詳細な説明がある。

エチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーション反応は激しく進行し, ときには爆発のおそれがある。筆者らが研究した結果によれば, オートクレープ中に仕込む四塩化炭素量, エチレン初圧, 開始剤濃度および加熱速度が爆発と大いに関係があり, とくに“容量比”*(四塩化炭素の液量/オートクレープの内容積)と密接な関係があることを明らかにした⁴⁶⁾。

またエチレン分圧の増加とともに四塩化炭素に対するエチレンの溶解および液化の相互作用がいちじるしく増大し, オートクレープ内はエチレンで飽和した四塩化炭素溶液で満たされるため, 容量比によって $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CCl}_4$ のモル比が限定され, $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカンの組成にいちじるしい変化を与えることを明確に示した^{62, 114)}。

$\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカンの組成は, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CCl}_4$ のモル比を広範囲に変化させても, $n=2$ テロマー(炭素数 5)の生成量が比較的多い。これに関して Beer¹¹⁵⁾らは $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ラジカルの生長速度は他の

トリクロロアルキルラジカルの成長速度よりも小さく, つぎに示す“擬環状”構造をとり易いためであろうと説明している。

る¹¹⁶⁾。

最近 Freidlina らはペンタカルボニル鉄を開始剤とするエチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションを発表している²⁹⁾。すなわちペンタカルボニル鉄の存在下に 95~100°C, 150~200 atm で容易にテロメリゼーションを起し, アゾ化合物を開始剤とした場合と同一化合物が生成することを認めている。同一条件で反応を行なわせれば, テロマーの収量および四塩化炭素の変換率なども類似するという。

またトリクロロ酢酸エチルとエチレンとのテロメリゼーションによる $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -トリクロロカルボン酸エステルの合成法としても良好な開始剤になるといわれる²⁹⁾。

また最近の特許³²⁾によれば, AlCl_3 触媒を用いる方法が記載されている。すなわちエチレンと四塩化炭素とをオートクレープ中に 155°C, 100 atm で反応させれば容易に $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ の混合物が生成するというのである。また四塩化炭素のほかに COCl_2 , $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Me}$, Cl_3CCN , $\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$, CCl_2CHO , CH_2Cl_2 あるいは PhCCl_2 などにも応用できるという。紫外線および放射線照射によって開始されるテロメリゼーションも興味ある問題と思われる。反応温度および圧力を低下させることができ, 高圧を用いる必要がないからである。Ovakimyan ら⁴⁵⁾は紫外線および γ 線照射によるエチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションを行い, 低温, 低圧でも反応が進行することを認めている。反応は水銀-石英ランプ PRK-2 の照射および Co^{60} の放射線照射下で行ったもので, 結果は表 5 のとおりである。

また反応条件をすべて同一とし, 0°C および 100°C で行った実験によれば, 100°C おけるテトラクロロアルカンの収量は 0°C の場合と比較して 5~5.5 倍多く, テトラクロロアルカンの収量は照射時間に比例するといわれる⁴⁵⁾。

表 5 のデータからは化学的開始剤を用いた場合との比較はできないが, $n=2$ テロマーの生成量が比較的多く, 生成したテロマーの構造に多少問題があるように思われる。

ポリクロロメタンの反応性は $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2$

* 筆者らの名付けたもので, オートクレープに対する四塩化炭素の仕込量を示すものである。

表5 紫外線および γ 線照射による $C_2H_4-CCl_4$ のテロメリゼーション

線 源	初 期 圧 (atm)	温 度 (°C)	照射時間 (hr)	反応混合 物の比重	反応混合物中の テトラクロルア ルカン (%)	$Cl_3C(CH_2CH_2)_nCl$ の組成 (%)			
						n=1 C ₃	n=2 C ₅	n=3 C ₇	n>3 C _{>7}
水銀-石英ランプ	50	35~40	2	1.486	—	24.4	42.2	31.5	—
"	62	35~40	2	1.509	24.0	16.0	62.0	19.7	2.4
C ₆₀	40	20	27	1.395	62.5	4.6	73.0	22.4	—
"	40	20	28	1.420	52.5	3.6	69.2	19.0	7.2

表6 $CHCl_3-C_2H_4$ のテロメリゼーション^{a)}

仕 込 量		圧 力 (atm)	$CHCl_3$ の変化率 (%)	$H(CH_2CH_2)_nCCl_3$ の組成 (%)					
$CHCl_3$ mol	C_2H_4 ^{b)} mol/mol			n=1 C ₃	n=2 C ₅	n=3 C ₇	n=4 C ₉	n=5 C ₁₁	n>5 C _{>11}
2.5	0.3	10	5	50	34	16	—	—	—
0.75	1.6	13	18	35	40	25	—	—	—
1.5	2	25	40	21	51	26	2	—	—
0.5	7	25	35	19	53	23	5	—	—
3	2.3	50	48	10	38	27	17	8	—
1	5.7	50	63	12	30	25	19	10	4
6	3.5	100	49	4	24	25	16	14	17
2.1	7.7	100	49	3	16	19	19	14	29
1.1	13	100	57	2	10	17	16	18	37
0.6	24	100	46	—	7	10	9	8	66
9	1.7	160	38	4	28	24	18	13	14
3.2	7.1	160	51	—	8	14	13	11	54

a) 開始剤 アゾビスイソブチロニトリル, 反応温度 90°C.

b) エチレンの相対濃度を示す。

$>CH_3Cl$ の順に低下することが知られており¹⁰⁾, クロル数の減少とともにしだいに低分子量のクロルテロマーが得られにくくなる。たとえば Nesmeyanov ら⁷⁴⁾が行ったクロロホルムとエチレンとの反応結果を示せば表6 のようである。

生成する 1,1,1-トリクロルアルカンは α, α, α -テトラクロルアルカンに比して高分子量であり⁷⁴⁾, また低圧の場合にはエチレンの仕込量のみが 2~3 倍に増加しても, 1,1,1-トリクロルアルカンの組成変化には大差はないが, 100 atm になるとエチレンの仕込量の増加とともに高分子量 1,1,1-トリクロルアルカンの生成量が増加している。

2. アルコールとエチレンのテロメリゼーション

アルコールの移動定数はすでに述べたように第二アルコール $>$ 第一アルコール $>$ メタノールの順に小さくなるので, テロゲンとしてはイソプロパノールが最もよく使用されている。ただしイソプロパノールから得られるテロマー・アルコールは, 次式に示すように 2-メチル, 2-アルカノールである。

Gilliland ら⁴⁸⁾が連続式装置を用いて, ジ-*tert*-ブチルパーオキシドを開始剤とするエチレンとイソプロパノールとの反応につき, 反応速度におよぼす温度および圧力の影響を研究した結果によれば, 127~150°C の温度範囲では, 反応速度はパーオキシドの分解速度によるが, 170~190°C では温度に無関係であった。この理由は温度の増加によるエチレン濃度の減少と反応速度の増加との相関関係によるものと説明している。また圧力の影響として, 45~210 atm の範囲内ではエチレン分圧の対数に比例し, なお開始剤濃度の平方根にも比例している。

アルコールとエチレンとのテロメリゼーションでは, 一般に高分子量のアルコール・テロマー混合物を生成するが, Kirkland⁶⁰⁾ が低分子量のアルコール・テロマーとくに 1:1 付加物を得る目的で反応条件を検討した結果を表7に示す。

イソプロパノールとエチレンとの反応では, エチレン分圧による生成物の組成変化がいちじるしく, エチレン分圧を低くすれば低分子量のアルコール・テロマーの生成量が増加する。メタノールの場合には, エチレン分圧を低下してもほとんど無関係である。

表7 アルコールとエチレンのテロメリゼーション

仕 込 量		反 応 条 件			反応生成物, アルコールに対する (%)					>3:1 テロマーの 平均分子量	生成物/ 開始剤 (mol)
アルコール (mol)	エチレン分 圧 (atm)	温 度 (°C)	圧 力 (atm)	時 間 (hr)	未反応 アル コール	1:1 付加物	2:1 テロマー	3:1 テロマー	>3:1 テロマー		
メ タ ノ ー ル											
12.5	7	116~120	14	16.6	97.3	2.4	—	—	9.0	183	3.4
12.5	13	132~141	23	16.4	91	1.5	0.1	1.1	9.4	215	3.0
12.5	21	140~149	30	16.0	91	1.3	1.2	—	12.9	243	3.4
12.5	21~27	135~138	62~69	21	91	2	1.5	—	18	291	4.3
12.5	62~69	135~138	69~75	5	91	1	1	—	43	529	3.8
エ タ ノ ー ル											
8.7	7	135~141	14	5.0	89	7.2	0.8	—	10.7	179	6.6
8.7	14	138~143	21	5.5	87	6.0	2.7	3.8	12.1	239	7.2
8.7	21	138~143	27	5.0	90	2.9	3.7	2.9	18.5	248	6.8
イソプロパノール											
6.67	8	135~143	14	16.0	62.3	33.8	9.6	4.1	6.6	244	20.2
6.67	14	138~143	19	16.5	66.3	24.4	11.5	3.9	21.5	255	19.4
6.67	21	135~141	25	17.0	70.5	14.6	8.8	6.1	29.5	269	15.3
6.67	3	135~141	34	16.6	90	7.8	—	—	1.5	151	3.8
6.67	10	138~143	34	16.0	67.5	34.8	12.2	4.6	7.2	214	22.0
6.67	17	138~143	34	16.5	68.5	22.1	10.0	6.2	17.3	232	17.0
6.67	7	135~140	69	5.0	80	19.3	1.9	—	1.5	242	9.4
6.67	17	135~141	69	5.0	70	24.3	10.5	5.7	11.6	241	17.7
6.67	27	139~143	69	5.0	75.3	14.0	8.7	4.1	22.9	257	13.7

開始剤 *tert*-ブチルパーオキシド 0.1 mol.

しかしながらメタノールと四フッ化エチレンの反応を研究した Baer⁷⁸⁾ によれば, この反応はつぎに示すようにシ-*tert*-ブチルパーオキシドを開始剤として非常に激しく進行し, 四フッ化エチレンの濃度を小さくするか, あるいは比較的高い濃度の開始剤を用いれば, 低分子量の αH , αH , ωH -パーフルオルアルコールが好収量で得られるという。

3. その他 近時脚光を浴びてきたものに塩化シアンとエチレンとのテロメリゼーションがある。この反応を開始剤として過酸化物または脂肪族アゾ化合物を用い, 90~100°C, 350 atm で行なえば, 次式に示すように ω -クロロニトリル・テロマーが生成する^{97~100)}。

n は 1~6 であるが, やはり $n=2$ テロマーの生成量

が多いようである。

重合しないクロロオレフィンではテロゲンすなわち連鎖移動剤として用いられることは, さきに述べた。

このようなクロロオレフィンの中で, とくにテトラクロロエチレンとエチレンとのテロメリゼーションは, 分子中に偶数個の炭素原子をもち, トリクロロビニル基 ($-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) を含む活性な $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルケンを一段階で合成する方法である⁶⁶⁾。

この反応は過酸化ベンゾイル, *tert*-ブチルパーオキシド, アゾビスイソブチロニトリルなどの開始剤(過酸化物が最良)を用い, 水の存在下に 115°C, 50~200 atm の圧力下で行うが, テトラクロロエチレンは不活性で, 最高の変化率でも 20%に過ぎない。沸点範囲の広い反応生成物からは $n=1\sim3$ の $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルケンが分離されている。

なおプロピレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションについても報告がある¹⁰¹⁾。プロピレンのようなアリル型化合物は degradative chain transfer を起し易く, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CCl}_4$ のモル比を広範囲に変化させても低分子

表 8 テロメリゼーションの反応例

タクソーゲン	テロージェン	反応生成物の構造	重合度 (n) の分布	反 応 条 件			文 献
				開 始 剤	温度(°C)	圧力(atm)	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CCl_4	$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_3$	1~4	Bz_2O_2	100~110	100~300	17, 46, 73, 93
"	"	"	1~7	ABIN	80~90	100~200	61, 63, 74
"	CHCl_3	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_3$	1~7	ABIN, Bz_2O_2	90~100	100~160	17, 73, 74
"	CH_2I_2	$\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{Cl}$	1~4	Bz_2O_2	95	600	91
"	CH_2Br_2	$\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CHBr}$	1~4	"	100	350	91
"	CH_3I	$\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	1~3	"	92~96	775~900	91
"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	$\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{C}_2\text{H}_5$	1~3	"	95	955~990	17, 92
"	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}=\text{CCl}_2$	1~3	DTBP	115~140	50~200	66, 69
"	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1~3	Bz_2O_2	100~120	98~119	69
"	CNCl	$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CN}$	1~6	Bz_2O_2 , ABIN	90~140	300~500	97, 98, 99, 100
"	CH_3OH	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	1~4	DTBP	120~190	70~500	48, 60
"	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	1~4	"	{125~130 {120~190	{17~28 {70~500	47, 48
"	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	1~5	DTBP	{125~130 {120~190	{14~21 {70~500	47, 48
"	CH_3CHO	$\text{CHCO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$	1~3	Bz_2O_2	80~84	56	76, 77
"	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$	1~2	"	70	52	76
"	CH_3COCH_3	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COCH}_3$	1~2	DTBP	140~165	36~75	75
"	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)_2\text{CCOOH}$	平均分子 量 332	ケタジン	225~253	745~1000	27
"	HCOOCH_3	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$	平均値 69	DTBP	150	200	117
"	$\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$	$\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$	1~3	Bz_2O_2	90~110	52~69	118
"	$\text{Cl}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1~2	"			119
"	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$					92
"	SCl_2	$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{SCl}$					92
"	NaHSO_3	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$	平均値 2~4	アスカリドール, Bz_2O_2	107~124	500~985	24
"	HCl	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	1~10	Bz_2O_2	100	500	26, 27, 68
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_{10}$	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{C}_6\text{H}_9$	1~5	"	150		120
"	cyclo- C_6H_{12}	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{C}_6\text{H}_{11}$	1~3	"	110		120, 121
"	CF_3I	$\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$	1~15	hν	室温		49
"	CH_3OH	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	1~8	DTBP	80~200	200	78, 79
"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1~2	"	175		79
"	$\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$	$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{SCH}_3$	1~10	I_2	175		31
"	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{-CH-CH}_2$	1~3	Bz_2O_2	110	75~350	121, 122
"
"	HSiCl_3	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{SiCl}_3$	2; 3	hν			85
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	CCl_3Br	$\text{CCl}_3(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{Br}$	1~3	hν	36		51
"	CF_2Br_2	$\text{CF}_2\text{Br}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{Br}$	6~50	Bz_2O_2	99		123
"	$\text{CF}_2(\text{Cl})\text{Br}$	$\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{Br}$	6~50	"	99		123
"	CF_3I	$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{I}$	1~5	hν			41
"	$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{Cl}$		Bz_2O_2	95	35	124
"	SO_2Cl_2	$\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{SO}_2\text{Cl}$	1~10	"	95	21	125
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	CCl_4	$\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n\text{Cl}$	1~2	Bz_2O_2 , ABIN	90~95	80~280	101, 102, 112
"	HCOOCH_3	$\text{H}[(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2]_n\text{CO}_2\text{CH}_3$	1~3	DTBP	150	100	117
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CCl_4	$\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)_n\text{Cl}$	1~2	Bz_2O_2	100	1000~3000	126, 127
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	HCl	$\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n\text{Cl}$	平均値 6.7	"	100		67
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_n\text{C}_2\text{H}_5$	平均分子 量 515~2109	Bz_2O_2	20		64
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	RSH	$^*\text{RS}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3))_n\text{H}$	1~3	アスカリドール			25
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	CF_3I	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHI}$		hν			36

* C_2H_5 , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, Bz_2O_2 過酸化ベンゾイル, ABIN アゾビスイソブチロニトリル, DTBP ジ-tert-ブチルパーオキシド.

量の $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロル・テロマー ($n=1\sim 2$) の生成量が圧倒的に多い¹⁰²⁾。

このほか多数のテロメリゼーションが知られている。そのおもな反応例は表 8 にまとめてある、ただし 1:1 付加物のみの生成反応例は除外した⁴⁾。

VI. Intertelomerization

テロー共重合とも呼ばれ、テローゲン (連鎖移動剤) の存在下におけるタクソージンの共重合であって、主としてラジカルのものが多い。

Kharasch¹⁰³⁾ はオクテン-1 とマレイン酸ジメチルエステル (またはフマル酸ジエステル) をトリクロルブロムメタン中で反応させて、つぎに示すような 1:1:1 付加物を得ており、

また過酸化ベンゾイルを開始剤として、エチレンと塩化ビニルを四塩化炭素中で反応させた例もある¹⁰⁴⁾。

とくに興味があるのはタクソージンにエチレンと一酸化炭素を用いた Foster ら⁶⁵⁾ の研究である。

すなわちエチレンと一酸化炭素との高圧下におけるラジカル共重合によって、高分子量のポリケトンが得られることから^{105, 106)}、一般にオレフィンと一酸化炭素との共重合を活性なテローゲン (AB) の存在下で行なうと、テローゲンによる生長ラジカルはオレフィン ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) および一酸化炭素と反応し、2 種類の反応生成物すなわ

ち $\text{A}(\text{CH}_2\text{CHR})_n\text{COB}$ および $\text{ACO}(\text{CH}_2\text{CHR})_n\text{B}$ が生成する。

または

この (a), (b) 2 型式のうち、どちらのテロメリゼーション反応が起るかは、テローゲン (AB) の性質によって決まり、また反応生成物はアルデヒド、ケトンあるいは酸誘導体である。なお多くのテローゲンを用いた反応では⁶⁵⁾、副生物として一酸化炭素を含まないエチレン・テロマーも生成する。(a) の反応型式をとるテローゲンの代表例としてはメルカプタンおよび四塩化炭素であり、(b) 型のテローゲンはメチルエチルケトンである。

一酸化炭素-エチレンによる種々のテロー共重合の反応生成物を表 9 に示す⁶⁵⁾。開始剤はジ-tert-ブチルパーオキシドである。

このほかジオキソランを用い、3 種類のタクソージンすなわち $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$ が 3:1:1 の場合のデータなどがあるが省略した。

表 9 C_2H_4 -CO/Telogen による反応生成物

テローゲン	圧力 atm	温度 °C	時間 hr	反 応 生 成 物 (テローゲンの変化率, %を示す)
CH_3SH	3000	130	2.3	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (18); $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ (30)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	3000	130	3.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (11); $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (11); $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ (43)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}^{\text{a)}$	3000	130	2.3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ (16); $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (50)
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}^{\text{b)}$	3000	130	3.5	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SCH}_2\text{CH}(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{CHO}$ (8); $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{S}$ (37); $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ (20)
$\text{H}_2\text{S}^{\text{c)}$	3000	105	2.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (18); $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ (16)
CCl_4	3000	130	3.5	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (12); $(\text{CH}_3)_2\text{O}$; CH_3Cl
CCl_4	1000	135	8	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (8); $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (10); $\text{ClC}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ (1)
$\text{Cl}_2^{\text{d)}$	350	75~130	5.0	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (1.4); $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (19)
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	20	145	15	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (19)
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	67	135	15	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (5); $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (6); $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (7); $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (8); $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ (9)
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	67	135	15	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$ (7)
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	33	135	15	$\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$; $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (12)

a) プロピレンを用いた。b) ヘキセンを用いた。c) 開始剤は azodicyclohexanecarbonitrile である。d) 開始剤はアセチルパーオキシドの 1.4% メチレンクロリド溶液である。

VII. Thermal telomerization

開始剤あるいは触媒を使用せずに、熱のみによってテロメリゼーション反応が起る例で、この反応は反応温度が高く (200~300°C)、タクソーゲンの分解または重合を引き起す可能性があるために適用範囲が限定されている。主として研究されているのはオレフィンとシランとの反応およびフルオルオレフィンとハロアルカンとの反応である。

Nesmeyanov ら^{88,89,107})はメチルジクロルシラン、エチルジクロルシラン、トリエチルシランとエチレンおよびプロピレンとのテロメリゼーションを、ステンレス・スチール製のオートクレーブを用い、過酸化ベンゾイル、*tert*-ブチルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルの存在下に 100~140°C, 100~300 atm の圧力下で行なったが良好な結果は得られなかった。しかしながら、エチレンとトリクロルシラン、メチルジクロルシラン、フェニルジクロルシラン、トリエチルシランおよびプロピレンとメチルジクロルシランとを、ステンレス・スチール製オートクレーブ中で、250~300°C, 100~560 atm において thermal telomerization を行なえば反応はつぎのように進行することを認めた。

反応結果は表 10 に示した。

表 10 シランとエチレンとの thermal telomerization

テロージェン	温度 (°C)	圧力 (atm)	時間 (hr)	反応生成物	文献
HSiCl ₃	285	200	2	H(CH ₂ CH ₂) _n SiCl ₃ n=1~5	88
HSiCl ₂ CH ₃	260~270	560	2	H(CH ₂ CH ₂) _n SiCl ₂ CH ₃ n=1~6	89
HSiCl ₂ C ₆ H ₅	280~300	90	3	H(CH ₂ CH ₂) _n SiCl ₂ C ₆ H ₅ n=1~3	107
HSi(C ₂ H ₅) ₃	300~310	200	4	H(CH ₂ CH ₂) _n Si(C ₂ H ₅) ₃ n=1~2	107
HSiCl ₂ CH ₃ ^{a)}	260~275	100	3	H(C ₂ H ₅) _n SiCl ₂ CH ₃ n=1~3	89

a) プロピレンを用いた。

反応機構の詳細は明らかではない。Freidlina ら²⁸⁾はこの反応を比較的低温で進行させる触媒について広範囲に検討した結果、TiCl₄, H₂SnCl₆・6H₂O の触媒ではテロマー混合物が生成するが、Fe(CO)₅, H₂PtCl₆・6H₂O, ZrCl₄ の触媒の場合はシランとオレフィンの付加物のみが得られた。なかでも Fe(CO)₅ を用いれば、オレフィンとシランとの反応は 100~140°C で進行し、これらの反応がラジカル反応であることを認めている。

さらに Freidlina ら¹⁰⁸⁾は高温下におけるオートクレーブの壁の影響を考慮して、エチレンとメチルジクロルシランとの thermal telomerization をガラス封管中、320~340°C, 50 atm の圧力下で行った結果は、同一条件

下でのオートクレーブを用いた場合と似ており、壁の影響は少ないという。またこの反応の条件を詳細に調べ、開始剤による C₂H₄-CCl₄ のテロメリゼーションの場合と比較して、同様な傾向にあることを認めている。

Hauptschein ら^{109,110)}も比較的重合しにくいフルオルオレフィンを用いて thermal telomerization を行なっている。

すなわちタクソーゲンとしてパーフルオルプロペン CF₃=CF(CF₃) および 1,1-ジフルオルエチレン (CH₂=CF₂)、テロージェンとしては CF₃I, C₂F₅I, C₂F₅CFICF₃, CF₂ClCFICl, CF₂ClCFICF₃ などの haloalkane を用いて、一般式 R[CF₂CF(CF₃)]_nI または R(CH₂CF₂)_nI で示されるパーフルオルプロペンのテロマーまたは 1,1-ジフルオルエチレンのテロマーを合成した。

この反応はつぎのように Successive addition で進行し、通常のラジカル連鎖反応ではないといわれる。

表 11 に Hauptschein らが得た結果を示す。

なおパーフルオルプロペンと CF₃Br, CF₂Br₂, CF₃CFBrCF₂Br のような haloalkane との熱反応はやや高温 (245~255°C) で起り、一般式 R[CF₂CF(CF₃)]_nBr, n

=1~5 で示されるテロマーが得られるという¹¹¹⁾。

なおこれら含フッ素テロマーの安定性の改良を目的とした二量化の研究も行なわれている。

VIII. Ionic telomerization

過塩素酸触媒によるブタジエンの酢酸 (またはプロピオン酸) 溶媒中における重合³²⁾, BF₃-CH₃COOH 混合触媒によるスチレンの酢酸, アセトニトリル, ホルムアルデヒド溶媒中における重合³³⁾は周知のように酸触媒によって開始されるカチオニックなテロメリゼーションとして知られており、このさいの酢酸, プロピオン酸, アセトニトリル, ホルムアルデヒドはテロージェンである。

たとえば酢酸溶媒, 過塩素酸触媒によるブタジエンの重合はつぎのように示され、

反応機構は下記のとおりである³²⁾。

表 12 テロマー同族体の定数

	mp (°C)	(bp °C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}
$\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカン ^{73, 45, 63, 116)}				
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	—	59/24	1.4807	1.4371
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	—	112/24	1.4882	1.3506
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	—	143/24	1.4846	1.2553
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	—	168/2	1.4827	1.1856
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_5\text{Cl}$	—	120/1.0	1.4822	1.1476
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_6\text{Cl}$	—	125/0.5	1.4842	1.1290
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_7\text{Cl}$	—	150/0.5	1.4858	1.1078
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_8\text{Cl}$	—	166/0.3*	1.4795	1.0773
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_9\text{Cl}$	—	181/0.3*	1.4795	1.0546
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{Cl}$	—	194/0.3*	1.4790	1.0361
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{11}\text{Cl}$	—	207/0.3*	1.4784	1.0192
α, α, α -トリクロロアルカン ^{73, 74)}				
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{H}$		87/74	1.4530(25°C)	1.1847(25°C)
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{H}$		126/74	1.4558(")	1.1186(")
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{H}$		129/11	1.4583(")	1.0782(")
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_5\text{H}$				
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_6\text{H}$		103~108/0.3	1.4649	1.0339
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_7\text{H}$		123~125/0.3	1.4658	1.0142
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_8\text{H}$		138~143/0.3	1.4663	0.9992
$\alpha, \alpha, \beta, \omega$ -テトラクロロアルケン ⁶⁶⁾				
$\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$		66/9	1.5140	1.4708
$\text{CCl}_2=\text{CCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$		103~104/8.5	1.5090	1.3551
$\text{CCl}_2=\text{CCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Cl}$		111~112/2	1.5060	1.2206
$\alpha\text{H}, \alpha\text{H}, \omega\text{H}$ -パーフルオールアルコール ⁷⁸⁾				
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-15	109/760	1.3210	1.4713
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	141/760	1.3178	1.6669
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-14	170/760	1.3180	1.7501
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	69	156/200	—	—
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	102	181/200	—	—
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	132	200~202/200	—	—
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$	155~160	—	—	—
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	185~190	—	—	—
アルキル三塩化シラン ⁸⁸⁾				
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{H}$	—	146~147/760	1.4352	1.1577
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{H}$	—	87~89/30	1.4440	1.1094
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{H}$	—	965/10	1.4490	1.0744
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_5\text{H}$	—	76/2	1.4547	1.0501

* 0.25~0.35 mmHg の圧力下で得られた沸点の平均値をとつたもので、 $\pm 2\sim 4^\circ\text{C}$ の変動がある。

メタン、ニトロメタン、オクタン) 中で行い、 SnCl_4 触媒を用いた場合にはテロマーが生成することを認めている⁵³⁾。

さらにジクロロメタン溶媒、 SnCl_4 の 10~20% ジクロロメタン溶液触媒を用いて、ブタジエンと 1-クロル-3-メチル-2-ブテンおよび 2-クロル-3-ペンテンとの反

応^{54, 55)}、ブタジエンと 1,3-ジクロル-2-ブテンとの反応を 0~23°C で行い、いずれもテロマーの生成を認めたが、とくにブタジエンと 1,3-ジクロル-2-ブテンの場合には高分子量のテロマーが生成するという⁵⁶⁾。

なお反応はジエチルアミンによって停止され、ラジカル反応に比して調節が任意であるといわれる^{57, 58)}。

イオン機構によるテロメリゼーションの報告はあまり多くはないが、タクソゲンの種類によっては有用なものであると思われる。

表 12 はテロメリゼーションによって得られた若干のテロマー同族体について、その定数を参考までに示したものである。

IX. テロマー誘導体および用途

テロメリゼーションによって得られる反応生成物は、すでに述べたタクソゲンとテローゲンとの組合せによって、分子中に種々の活性な官能基を導入することができ、さらにこの官能基の反応を利用すれば多数のテロマー誘導体を合成することができる。このような目的で最も詳細に研究されたテロマーはエチレンと四塩化炭素とによって得られる $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカンである。

すなわち $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカン ($\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_3$) は両端に 2 個の官能基

(トリクロルメチルおよびクロル) をもち、アニオノイド試薬、カチオノイド試薬に対する選択的な反応性の組合せを応用すれば、多数の化合物の合成が可能となり、すでにソ連の Nesmeyanov, Freidlina らによって莫大の数の誘導体が報告されており、テロメリゼーション関係文献の大部分を占めている^{126, 129, 5)}。

図1 $C_2H_4-CCl_4$ 系テロマー誘導体 (1) 図2 $C_2H_4-CCl_4$ 系テロマー誘導体 (2)

図1および図2はこれらの代表的な誘導体の合成経路を示したもので、図2は重要な中間体である ω -クロルカルボン酸を出発原料としたものである。

図1および図2に示した誘導体のうち、工業的な用途をもつものとしては、周知のナイロン-7 およびナイロン-9^{63,6)}、可塑剤としてのチオジバレリアン酸エステル ($ROOC(CH_2)_4S(CH_2)_4COOR$)⁶³⁾、合成繊維および合成潤滑油原料としての α, ω -ジカルボン酸⁶³⁾、香料原料に用いる大環状ラクトン⁶⁾ ($O=C-(CH_2)_n$ $n=12\sim 18$) などがある。

ナイロン-7 およびナイロン-9 はそれぞれエナント (Enant), ペラルゴン (Pelargon) とよばれ、またカプロラクタムと ω -アミノエナント酸との共重合型繊維 (Kapronant) も製造されている。これらの合成繊維 (ナイロン-7 およびナイロン-9) はナイロン-6 に比して強度および伸度は大体同一であるが、ヤング率、弾性回復率が大きく、耐薬品性、耐候性などもよく、また縮合物中にはほとんど完全にポリ縮合が行なわれるため、モノマ

ーあるいはオリゴマーは 1~2% に過ぎないという。Laible ら¹³⁰⁾の報告によれば Quartermaster 研究所で研究のために少量の Enant 系を入手し、試験した結果、mp は一致したが、種々の温度における応力-歪の性質は、入手した試料が不十分のため十分な検討はできなかったという。

その他のテロマーの用途をつぎに述べると、エチレンとクロロホルムのテロマーは主として合成脂肪酸に、またエチレンとテトラクロルエチレンのテロマーは溶媒、伝熱媒体、可塑剤、潤滑油、ゴム添加剤として適当である。エチレンとアルコールのテロマーは合成ワックスとして使用されるが、低分子量のものは有機合成中間体として用いられる。エチレンとシランのテロマーは潤滑油として良好である。

エチレンと酸性亜硫酸ソーダのテロマーは界面活性剤となり、またエチレンと塩酸のテロマーは有機合成中間体として用いられる。

四フッ化エチレンとブタンおよびシクロヘキサンのテロマーは不熱性、無毒性、非腐蝕性であるから溶媒、伝熱媒体、絶縁油などに適当である。四フッ化エチレンとアルコールのテロマーは耐薬品性の界

面活性剤、高温用潤滑油、絶縁油などに使用される。

スチレンとハロゲン化メタンのテロマーは分散剤、界面活性剤、染料および顔料の合成中間体となる¹⁾。

あ と が き

以上テロメリゼーションについて、浅学菲才を省みずその概要を述べた。テロメリゼーションが石油化学工業とともに今後ますます発展してゆくことを期待するとともに、本文が何らかの貢献ともなれば著者の幸甚とするところである。

なおソ連文献の調査にご協力頂いた平野二郎氏に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) E. Müller, *Angew. Chem.* **64** 233 (1952)
- 2) W. E. Hanford, D. E. Sargent, H. Gilman's "Organic Chemistry" vol 4 p. 1043 John Wiley & Sons, Inc. (1953)
- 3) J. I. G. Cadogan, D. H. Hey, *Quart. Revs.* **8** 308 (1954)
- 4) R. Kh. Freidlina, E. I. Vasil'eva, *Khim. Nau-*

- ka i Prom. 2 2 (1957)
- 5) R. Kh. Freidlina, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk* 1333 (1957)
- 6) Sh. A. Karapetyan, *Priroda* No. 8 65 (1957); No. 11 9 (1958)
- 7) 永坂, 化学 10 479 (1955)
- 8) 浅原, 平野, 石油学会誌 3 90 (1960), 浅原, 岡崎, 有合化 14 42 (1956)
- 9) M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *Science* 102 128 (1945)
- 10) M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* 69 1100 (1947)
- 11) M. S. Kharasch, O. Reinmuth, W. H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* 69 1105 (1947)
- 12) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 59 241 (1937)
- 13) C. C. Price, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 44 351 (1943)
- 14) M. S. Kharasch, H. N. Friedlander, *J. Org. Chem.* 14 239 (1949)
- 15) M. S. Kharasch, M. Sage, *J. Org. Chem.* 14 537 (1949)
- 16) M. S. Kharasch, J. J. Jerome, W. H. Urry, *J. Org. Chem.* 15 966 (1950)
- 17) USP 2,440,800, C. A. 42 6373 (1948)
- 18) BP 640,479, C. A. 45 1618 (1951)
- 19) BP 599,762, C. A. 42 6164 (1948)
- 20) USP 2,504,400, C. A. 44 5622 (1950)
- 21) USP 2,438,021, C. A. 42 5045 (1948)
- 22) USP 2,402,137, C. A. 40 5586 (1946)
- 23) USP 2,432,287, C. A. 44 2012 (1950)
- 24) USP 2,398,426, C. A. 40 3628 (1946)
- 25) M. S. Kharasch, C. F. Fuchs, *J. Org. Chem.* 13 97 (1948)
- 26) USP 2,418,832, C. A. 42 581 (1948)
- 27) USP 2,433,016, C. A. 42 2456 (1948)
- 28) R. Kh. Freidlina, E. Ts. Chukovshaya, Ts. Ihi, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 127 352 (1959)
- 29) R. Kh. Freidlina, A. B. Beliaevskii, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 127 1027 (1959)
- 30) USP 2,407,181, C. A. 41 301 (1947)
- 31) USP 2,443,003, C. A. 42 6841 (1948)
- 32) E. K. Jenner, R. S. Schareiber, *J. Am. Chem. Soc.* 73 4348 (1951)
- 33) D. D. Coffman, E. L. Jenner, *J. Am. Chem. Soc.* 76 2685 (1954)
- 34) A. L. Klebanskii, A. G. Sayadadyan, A. G. Barkhudaryan, *Zhur. Obshchei Khim.* 28 3253 (1958)
- 35) USP 2,875,253, C. A. 53 12751 (1959)
- 36) R. N. Haszeldine, *Nature* 165 152 (1950)
- 37) R. N. Haszeldine, B. R. Steele, *Chem. and Ind.* 684 (1951)
- 38) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 2504 (1952)
- 39) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 922 (1953)
- 40) R. N. Haszeldine, B. R. Steele, *J. Chem. Soc.* 1199 (1953)
- 41) R. N. Haszeldine, B. R. Steele, *J. Chem. Soc.* 1592 (1953)
- 42) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 3559 (1953)
- 43) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 3565 (1953)
- 44) USSRP 106,988, C. A. 52 2046 (1958)
- 45) G. B. Ovakimyan, M. A. Besprozvannyi, A. A. Beer, *Khim. Nauka i Prom.* 2 13 (1957)
- 46) 浅原, 高木, 工化 62 396 (1959)
- 47) W. H. Urry, F. W. Stacey, E. S. Huyser, O. O. Juveland, *J. Am. Chem. Soc.* 76 450 (1954)
- 48) E. R. Gilliland, R. J. Kallal, *Chem. Eng. Prog.* 49 647 (1953)
- 49) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 3761 (1953)
- 50) J. C. Robb, D. Vofsi, *Trans. Faraday Soc.* 55 558 (1959)
- 51) USP 2,788,375, C. A. 51 11759 (1957)
- 52) DRP 1,027,649, C. A. 54 14122 (1960)
- 53) A. A. Petrova, Kh. V. Bal'yan, Yu. I. Kheruze, E. Yu. Shvarts, L. L. Cherenkova, *Zhur. Obshchei Khim.* 28 1435 (1958)
- 54) A. A. Petrova, N. A. Razumova, M. I. Genusov, *Zhur. Obshchei Khim.* 28 2132 (1958)
- 55) A. A. Petrova, N. A. Razumova, *Zhur. Obshchei Khim.* 28 2138 (1958)
- 56) A. A. Petrova, Kh. V. Bal'yan, L. I. Bronina-Krivorukova, T. V. Yakovleva, *Zhur. Obshchei Khim.* 29 2518 (1959)
- 57) USSRP 106,808, C. A. 52 2076 (1958)
- 58) USSRP 111,490, C. A. 52 20064 (1958)
- 59) USP 2,770,661, C. A. 51 5814 (1957)
- 60) E. V. Kirkland, *Ind. Eng. Chem.* 52 397 (1960)
- 61) 浅原, 高木, 工化 62 935 (1959)
- 62) 浅原, 高木, *Bull. Japan Petro. Inst.* 2 70 (1960)
- 63) A. N. Nesmejanow, A. A. Strepichejew, R. Kh. Freidlina, L. I. Sakharkin, E. J. Wasiljewa, G. B. Owakimjan, A. A. Beer, R. G. Petrova Sh. A. Karapetjan, V. N. Toptschibaschewa, T. I. Schein, M. A. Besproswanni, *Chem. Techn.* (Berlin) 9 139 (1957)
- 64) V. A. Kukhtin, G. Kamaï, L. A. Sinchenko, *Doklady Akad. Nauk SSSR.* 118 505 (1958)
- 65) R. E. Foster, A. W. Larchar, R. D. Lipscomb, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* 78 5606 (1956)
- 66) A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, A. B. Belyavsky, *Doklady Akad. Nauk SSSR.* 122 821 (1958)
- 67) USP 2,440,801, C. A. 42 6839 (1948)
- 68) T. A. Ford, W. E. Hanford, J. Harmon, R. D. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 74 4323 (1952)
- 69) BP 589,065, C. A. 42 583 (1948)
- 70) M. S. Kharasch, W. Nudenberg, E. Simon, *J. Org. Chem.* 18 328 (1953)
- 71) 浅原, 高木, 生産研究 8 105 (1956)
- 72) BP 781,425, C. A. 52 776 (1958)

- 73) BP 581,899, C. A. **41** 3477 (1947)
- 74) A. N. Nesmeyanov, Sh. A. Karapetyan, R. Kh. Freidlina, *Doklady Akad. Nauk SSSR*. **109** 791 (1956)
- 75) *Can. P* 507,257
- 76) USP 2,517,732, C. A. **44** 10730 (1950)
- 77) *Can. P* 503,231
- 78) D. R. Baer, *Ind Eng. Chem.* **51** 829 (1959)
- 79) USP 2,559,628, C. A. **46** 3063 (1952)
- 80) USP 2,433,015, C. A. **42** 2268 (1948)
- 81) M. S. Kharasch, W. H. Urry, E. V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **67** 1626 (1945)
- 82) USP 2,433,844 (1946), C. A. **42** 2266 (1948)
- 83) M. S. Kharasch, W. H. Urry, B. M. Kuderna, *J. Org. Chem.* **14** 248 (1949)
- 84) M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* **67** 1864 (1945); **68** 154 (1946)
- 85) R. N. Haszeldine, R. I. Markloy, *J. Chem. Soc.* 962 (1956)
- 86) L. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 188 (1947); **70** 484 (1948)
- 87) A. J. Barry, L. DePree, J. W. Gilkey, D. E. Hook, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2916 (1947)
- 88) A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, E. Ts. Chukovskaya, *Doklady Akad. Nauk SSSR*. **113** 120 (1957)
- 89) A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, E. Ts. Chukovskaya, *Doklady Akad. Nauk SSSR*. **112** 271 (1957)
- 90) M. S. Kharasch, P. Skell, P. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1055 (1948)
- 91) J. Harmon, T. A. Ford, W. E. Hanford, R. M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 2213 (1950)
- 92) FP 938,984
- 93) R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2529 (1948)
- 94) M. S. Kharasch, B. M. Kuderna, W. H. Urry, *J. Org. Chem.* **13** 895 (1948)
- 95) F. M. Lewis, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 457 (1954)
- 96) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 5392 (1954)
- 97) USP 2,838,808, C. A. **52** 14659 (1958)
- 98) BP 760,043
- 99) USP 2,848,476, 2,848,477, C. A. **53** 2093 (1959)
- 100) DRP 1,040,015, C. A. **54** 17270 (1960)
- 101) A. M. Sladkov, A. A. Berlin, P. G. Sergeev, Sh. A. Sladkova, *Khim. Nauka i Prom.* **2** 669 (1957)
- 102) 高木, 浅原, 投稿中
- 103) USP 2,525,912, C. A. **45** 2973 (1951)
- 104) FP 938,984
- 105) M. M. Brubaker, D. D. Coffman, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 1509 (1952)
- 106) D. D. Coffman, P. S. Pinkney, F. T. Wall, W. H. Wood, H. S. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3391 (1952)
- 107) A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, E. Ts. Chukovskaya, *Doklady Akad. Nauk SSSR*. **115** 734 (1957)
- 108) R. Kh. Freidlina, E. Ts. Chukovskaya, Sh. A. Karapetyan, A. N. Nesmeyanov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 662 (1960)
- 109) M. Hauptschein, M. Braid, F. E. Lawlor, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 2549 (1957)
- 110) M. Hauptschein, M. Braid, F. E. Lawlor, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 846 (1958)
- 111) M. Hauptschein, M. Braid, A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 851 (1958)
- 112) E. C. Kooijman, F. Farenhorst, *Rec. trav. chim.* **70** 867 (1951)
- 113) Sh. A. Karapetjan, L. A. Pichugin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*. **114** 549 (1957)
- 114) 高木, 浅原, 投稿中
- 115) A. A. Beer, M. A. Besprozvanniy, *Khim. Nauka i Prom.* 547 (1959)
- 116) A. N. Nesmeyanov, Sh. A. Karapetyan, E. I. Vasil'eva, R. Kh. Freidlina, *Doklady Akad. Nauk SSSR*. **127** 345 (1959)
- 117) A. D. Petrova, G. I. Nikishin, V. D. Vorob'ev, *Fette u. Seifen* **59** 1023 (1957)
- 118) W. A. Skimer, J. D. Johnston, M. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5790 (1957)
- 119) USP 2,485,100, C. A. **44** 7346 (1950)
- 120) USP 2,540,088, C. A. **45** 5722 (1951)
- 121) USP 2,562,547, C. A. **46** 1578 (1952)
- 122) USP 2,433,844, C. A. **42** 2266 (1948)
- 123) USP 2,875,253, C. A. **53** 12751 (1959)
- 124) USP 2,817,678, C. A. **52** 5472 (1958)
- 125) USP 2,819,257, C. A. **52** 6845 (1958)
- 126) N. E. Bogomolova, O. K. Dubrovai, *Trudy Inst. Nefti. Akad. Nauk SSSR*. **8** 176 (1956), C. A. **51** 16274 (1957)
- 127) BP 638,414, C. A. **44** 8359 (1950)
- 128) A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, L. I. Zakharkin, *Uspekhi Khim.* **25** 665 (1956)
- 129) A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, L. I. Zakharkin, *Quart. Revs.* **10** 330 (1956)
- 130) R. C. Laible, L. I. Weiner, *Textile Res. J.* **30** 239 (1960)