

HMPA-金属塩を開始剤としたエチレンと四塩化炭素 のテロメリゼーション

Telomerization of Ethylene with Carbon Tetrachloride Initiated by HMPA-Metallic Salts

浅原 照三*・佐藤 聡*

Teruzo ASAHARA and Toru SATO

1. 緒 言

先きにわれわれは亜リン酸トリエチル：鉄塩系が四塩化炭素とエチレンのテロメリゼーションに有用な開始剤となり、反応条件を多少選択すれば $n=1$ テロマー (1.1, 1.3-テトラクロロプロパン) が 90 wt% 以上の収率で得られることを見いだした⁽¹⁾。そこで、その開始反応機構について二、三の知見を得る目的で、リン酸トリエステル、リン酸トリアミドにつき同様の検討を加えた結果、リン酸トリアミド：塩化鉄系も、亜リン酸トリエステル：鉄塩系同様四塩化炭素：オレフィン系のテロメリゼーションの開始剤となり、 $n=1$ テロマーの選択率もすぐれていることを見いだしたのでここに報告する。

2. 実 験

(1) 試 薬

エチレン 99.8%，四塩化炭素，金属塩類は市販品（一級または特級）をそのまま使用した。ヘキサメチルリン酸トリアミド（以下 HMPA と略）は日本オイルシール製のものを使用した。

(2) 装置および方法

反応は電磁カクハン式ステンレス・スチール製オートクレーブ（内容積 200 ml）を用いて行なった。

すなわち、反応容器に四塩化炭素 1 モルと HMPA 0.01 モル、所定量の金属塩を加え密封し、内部をエチレンガスで数回置換した後、エチレンを 30°C において 30 kg/cm² 圧入した後反応温度まで加熱し、一定時間反応を行なう。

反応液は水洗後、減圧下に未反応の四塩化炭素を除き残分をガスクロマトグラフにて分析、定量を行なった。

3. 結果と考察

HMPA を単独で開始剤として用いた場合、反応温度 130~140°C，反応エチレン圧 69 kg/cm²，HMPA 濃度 0.01 モル/1 モル CCl₄，反応時間 2 時間の条件の下では生成テロマーは約 38 gr/1 モル CCl₄ であったが、この系に塩化第一鉄または第二鉄を存在させると著しくテロマー

表 1 添加金属塩とテロマー収量および組成

金属塩	圧力変化 (atm)	収 量 (gr)	$n=1$ (wt%)	$n=2$ (wt%)	$n \geq 3$ (wt%)
MnCl ₂ ·6H ₂ O	66→65	23	56	38	6
CoCl ₂ ·6H ₂ O	68→67	25	71	26	3
CrCl ₃ ·6H ₂ O	67→55	43	68	29	3
NiCl ₂ ·6H ₂ O	67→50	57	70	28	2
FeCl ₃ ·6H ₂ O	70→27	130	89	11	—
FeCl ₂ ·4H ₂ O	65→29	106	83	17	—
AlCl ₃	70→70	10	92	7	1
Cu ₂ Cl ₂	68→60	26	86	14	1
CuCl ₂	68→67	18	88	11	1

条件：CCl₄ 1モル，HMPA 0.01モル，金属塩 0.01モル
反応時間 200時間，反応温度 130°C

一収量は向上し、かつ $n=1$ テロマーが約 90 wt% の収率で生成することを見いだしたので、さらに、他の金属塩についても同様の検討を加えた。その結果を表 1 に示す。

テロマー収量は添加金属塩の種類によって著しく異なり、 $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} \geq Mn^{2+} \geq Cu^{2+}$ の順序で減少し塩化鉄と塩化ニッケルでは約 2 倍の収量の相違を示す。また、この順序は、若干の反応条件の相違はあるが、エタノールアミン：金属塩系を開始剤とした場合の順序⁽²⁾ すなわち、 $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$ の順序と一致し、亜リン酸トリエチル：金属塩系の順序 $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} \geq Ni^{2+} > Mn^{2+}$ と多少ことなり、傾向としてはエタノールアミン：金属塩系と類似している。

また、生成テロマー中の $n=1$ テロマー含有率は、 $Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^+, Cu^{2+} > Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} > Mn^{2+}$ の順序を示し、おのおの間には約 20 wt% 程度の差を示すが、亜リン酸エステル：金属塩系においては、鉄塩（塩化物）80 wt% 前後、 Cu^+, Co^{2+}, Ni^{2+} （塩化物）では 20 wt% 前後とテロマー組成に関しては HMPA 系と亜リン酸エステル系とは大きな相違を示している。しかし、いずれの開始剤系においても、添加金属塩は鉄塩がテロマー収量、 $n=1$ 留分の含有率のいずれについてもすぐれた結果を示している。

表 2 に塩化第二鉄、六水和物の添加量とテロマー収量およびその組成を示す。

表より明らかなように、鉄塩の添加量は HMPA に対

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

表 2 塩化鉄添加量とテロマー収量および組成

濃 度 (モル)	圧力変化 (atm)	収 量 (gr)	n=1 (wt%)	n=2 (wt%)	n≧3 (wt%)
0.005	70→32	113	82	16	1
0.01	70→27	130	89	11	—
0.02	69→28	121	90	10	—

し 1:1 がもっとも良い収量を示しているが、この添加量範囲ではいずれの場合もそれほど大差はなく、組成もほぼ 90 wt% であるが添加量が減少すると、収量、n=1 含有率も幾分低下する傾向を示している。

HMPA-金属塩系における開始反応機構は明らかでないが、リン酸トリブチル: FeCl₃·6H₂O 系 (条件, リン

研 究 速 報
酸トリブチル 0.01 モル, FeCl₃·6H₂O 0.01 モル, CCl₄ 1 モル, 温度 130°C, 反応時間 2.5 時間) では生成テロマー約 70g (n=1 含有率 83wt%) であることにより、活性点はリン原子よりむしろ主としてチッ素原子にあるものと推定されるが目下検討中である。

また、テロマーの生成は亜リン酸エステル系と同様、配位子移動によるものと思われ、添加金属塩は開始反応および配位子移動反応の両者に影響を与えるものと考えられている。
(1971年1月11日受理)

文 献

- 1) 浅原, 佐藤: 第10回有機ラジカル討論会
- 2) 浅原, 平野: 工化, 69, 1518 (1966)



次 号 予 告 (5月号)

研 究 解 説

- 生物と伝熱.....棚 沢 一 郎
 矩形平板の座屈に関する一考察.....中 桐 滋

研 究 速 報

- 連続定常正規確率過程の最大値の分布についての一考察.....清 水 信 行
 ANALYSIS OF ONE-DEMENSIONAL STRESS WAVE BY THE ELEMENT METHOD.....Yoshiaki YAMADA
 Yoshihiko NAGAI
 ロールフォーミングに関する実験的研究 (第13報)鈴 木 弘 学
 中 島 聡 昭
 市田山 正
 ショットピーニング材の平面曲げ疲労における疲れき裂の進行.....北 川 英 夫
 三 角 正 明
 MEASUREMENT OF CORRELATION OF FLUCTUATION BETWEEN ROTATIONALShinichi OHNO
 VELOCITY AND FREQUENCY IN MACHINE TOOL VIBRATIONToshihiro ARAI
 ランダム係数方程式の統計的解析.....原 文 雄
 光サイリスタを用いた無整流子電動機の研究.....原 島 文 雄
 横 田 和 丸
 鈴 木 英 雄
 シミュレーションモデルを用いたアースデザインに関する研究 (第2報)丸 村 隆 俊
 安 井 和 治
 小宮山 俊 澄
 三 島 治 一
 石 加 藤 洋 正

研 究 室 紹 介

- 成 瀬 研 究 室.....成 瀬 文 雄