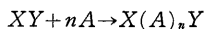


テロメリゼーションの研究

浅原 照 三*

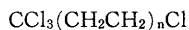
1. 緒 言

ビニル系の重合性モノマーを活性な溶媒中で重合させると両末端に溶媒分子の断片を持った低量重合体が得られる。その総括反応は次式によって表わされる。



ここで XY は溶媒でテロゲンと呼ばれ、 A は重合性オレフィン(タクソゲン)、生成物はテロマーと呼ばれている。反応は通常開始剤を用いて行なわれ、連鎖的に進行するが、連鎖てい伝体の種類によりラジカルテロメリゼーションとイオンテロメリゼーションに大別される。イオンテロメリゼーションはさらに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に分けることができる。

テロメリゼーションは1945年ごろ du Pont 社の研究陣により研究されたのを端緒として、以後国の内外において広範囲にわたり研究が行なわれてきた。上式から明らかかなように、テロゲンとタクソゲンを種々組み合わせることにより、非常に多種類のテロマーをうる事が可能であり、事実学問的にも実用的にもきわめて興味のあるテロマーが得られている。これらのテロマーの中で、石油化学の発展と共に安価に供給されるエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションから得られるテロマーは、次式に示すような両端に活性なハロゲン基を有する二官能基化合物として、多くの潜在的な用途が期待されるためにその合成および誘導体の研究が最も詳細に検討された。



$\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカン

この反応はラジカル的に進行するが、他方、イオンテロメリゼーションも近年ようやく研究対象として注目されてきた。すなわち、イソブレンから香料、農薬等の合成、スチレン、イソブレンから長鎖ジオールの合成、エチレンと芳香族化合物からアルキルベンゼンの合成、などの反応が学問的、応用的な面から興味を持たれている。本稿では代表的なテロマーとして上述の $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカンをとりあげ、さらに興味あるいくつかのテロマーを含めて、約15年間にわたる浅原研究室での研究成果を中心に基礎的な研究からその応用面までを概説することにした。

2. エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーション

2.1 回分式テロメリゼーション

エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションは、高圧下で主に過酸化物またはアゾ化合物を開始剤に用いて行なわれる。このため反応容器としてオートクレーブが用いられるが、このような回分式テロメリゼーションではテロマーの収量は四塩化炭素の仕込量を大きくし、反応圧力を増加させれば増加する。また、テロマーの分子量分布は反応帯におけるエチレン/四塩化炭素の比によって左右される。実際の反応では、触媒と四塩化炭素を仕込んだオートクレーブにエチレンを所定圧力まで圧入してから反応させるのであるが、この場合に容量比(四塩化炭素容積/オートクレーブ内容積)が大きいと圧力変化に対して仕込の $[\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{CCl}_4]$ 比の変化が小さく、したがって、テロマーの重合度分布もあまり変化しない。このため $[\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{CCl}_4]$ を任意に設定するためには容量比を小さくすることが必要である(図1)。なお、アミン系化合物も開始剤となるが、いずれの場合にもテロマーの組成に本質的な差異は無い。

2.2 連続式テロメリゼーション

回分式テロメリゼーションのデータをもとにして、適当な反応条件を設定し、この条件下でエチレンと四塩化炭素を加熱した反応管内に連続的に圧入し、反応管末端から減圧弁を経由して反応生成物を連続的に排出させれば、テロメリゼーションを連続的に行なうことが可能である。このような観点から連続式テロメリゼーション装置を設計した。

この方式の特長は、反応系の圧力を反応管末端に設置した減圧弁により任意に設定できることである。したがって回分式反応と異なり、 $[\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{CCl}_4]$ 比と無関係に圧力を変化させることができる。反応装置を図2に示す。反応管はステンレススチール製で内容積約3ℓである。

この装置により、表1に示すように、比較的温和な反応条件下で、毎時1kg程度の特ラクロロアルカン混合物の連続的生産が可能である。

連続式テロメリゼーションでは、生成テロマーの組成は主に $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CCl}_4$ の流量比と反応圧力に左右される。

* 東京大学生産技術研究所 第4部

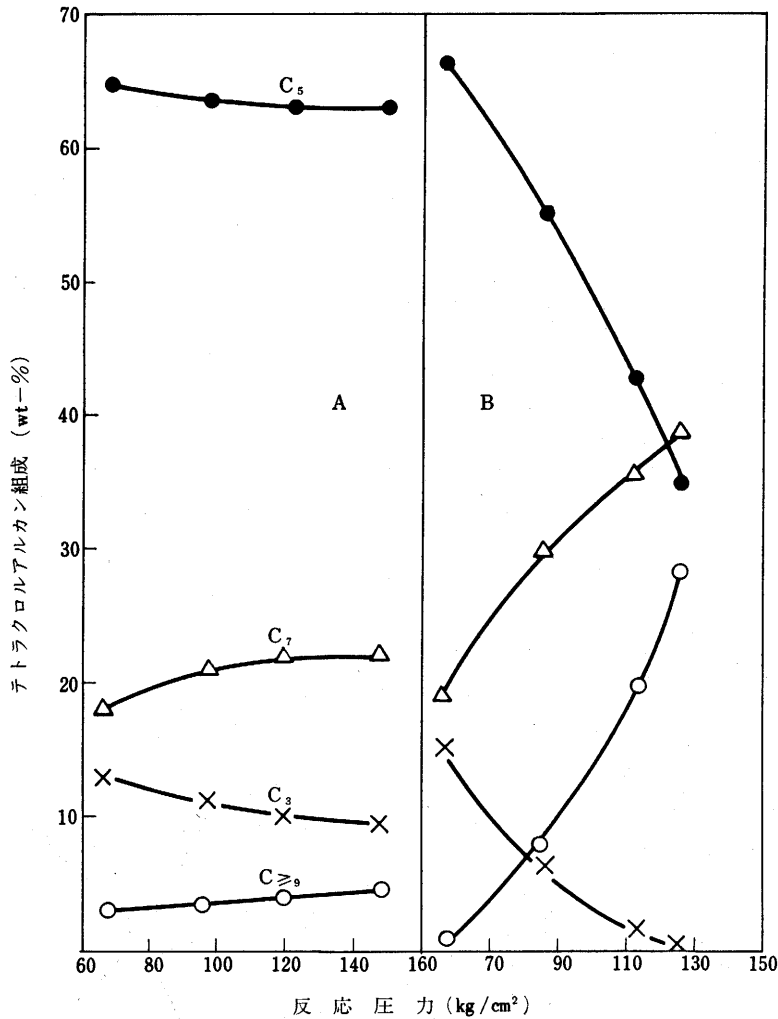


図1 反応圧力と生成テロマーの組成
 A; 容量比 0.5, B; 容量比 0.1, 反応時間 4 hr, 反応温度 90°C
 開始剤 AIBN 1.5×10^{-3} mol/ CCl_4 mol

表1 代表的な連続式テロメリゼーションデータ

$\text{C}_2\text{H}_4/\text{CCl}_4$ 流量比 (mol/mol)	CCl_4 流量 (ml/hr)	AIBN 濃度 (g/l)	反応温度 (°C)	反応圧力 (kg/cm ²)	液状反応生 成物中のテ ロマー (wt-%)	テロマー 生成速度 (g/hr)	テロマー 収量 (g/AIBNg)	CCl_4 変化率 (%)					
									C_3	C_5	C_7	C_9	$\text{C}_{>9}$
1.66	1125	2.4	96~103	129~130	51.7	911	337	35.5	7.0	55.1	26.4	7.3	4.2
2.42	1018	5.0	96~104	129~131	55.7	1239	244	51.5	4.6	44.2	27.3	10.8	13.1
2.44	1016	2.4	97~104	128~131	51.9	1191	489	46.0	4.9	43.1	27.9	11.9	12.2
2.72	1000	1.2	94~100	129~130	37.0	630	525	26.2	4.1	41.8	28.8	13.7	11.6
2.50	600	5.0	95~100	129~130	66.5	1118	373	78.6	4.6	43.0	28.3	13.1	11.0
3.56	602	5.0	92~100	124~126	55.6	716	238	48.1	3.0	35.0	29.2	16.3	16.5
4.88	600	5.0	93~100	125~132	55.0	607	202	37.4	2.8	33.4	28.4	18.0	17.4
6.86	600	5.0	90~97	124~136	43.6	407	136	27.3	1.0	23.5	24.0	14.8	36.5

流量比を大きくするとテロマー重合度が增加するのは回分式の場合と同様であるが、図3に示すように反応圧力も重合度に影響を与える。この傾向は流量比の大きい場

合に顕著であり、反応混合物の圧縮性の相異に起因すると考えられている。

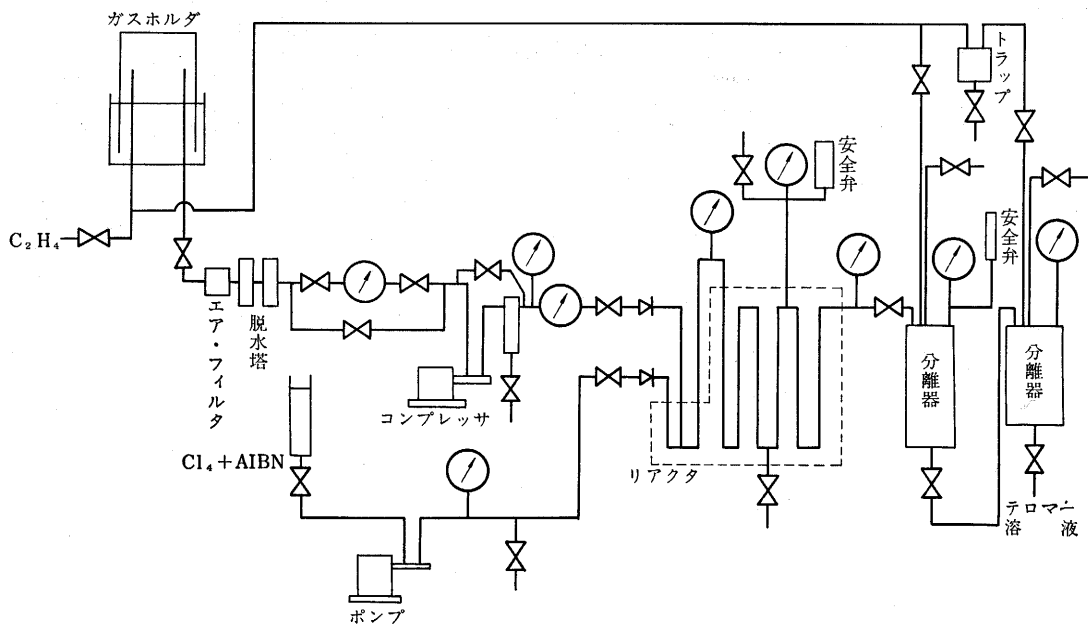


図2 連続式テロメリゼーション装置

2.3 溶媒効果

テロメリゼーションの工業化に際しての第一の問題点は、生成テロマーがかなり広い重合度分布を有することである。この分布の幅を可能な限り狭くして特定重合度のテロマーを選択的に生成させることはきわめて重要である。この目的のために C₂H₄/CCl₄ のモル比を変化させても重合度分布の幅はあまり変化せず平均重合度のみが変化する。また、温度により連鎖移動定数を変化させても重合度分布はわずかに変化するのみである。

この点に関して、テロメリゼーションの反応中間体であるトリクロルアルキルラジカル、CCl₃(CH₂)_mCH₂・、の末端電子密度が *m* の大きさにより変化することを利用して極性溶媒を用いて重合度分布の幅を変化させることが試みられた。

その結果、ベンゼン等の芳香族溶媒では大きな効果は見られないが、脂肪族アルコールを添加溶媒に用いた場合には、生成テロマーの組成は無添加の場合と比較して本質的な変化を示し、1対1の付加体であるテトラクロルプロパンの生成量が著しく増大する(表2)。この傾向は α 位に水素を有するアルコールで顕著に現われている。このようなアルコールの存在下でのテロメリゼーションは次のような機構で進行すると考えられている。

開始反応

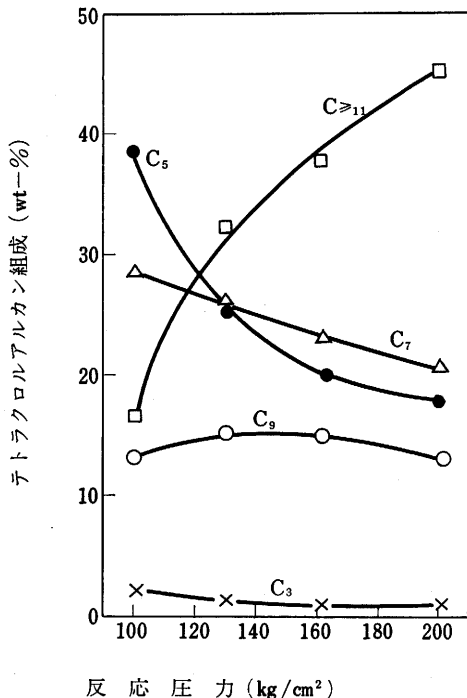


図3 反応圧力とテトラクロルアルカン組成
C₂H₄/CCl₄ 流量比 6.0~6.5, 温度 88~101°C
開始剤 AIBN 5g/CCl₄ 1 l

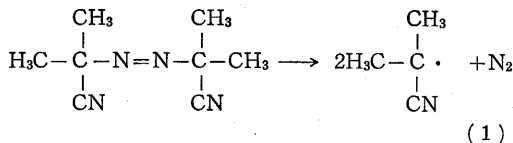


表2 水酸基溶媒の存在下のテロメリゼーション
溶媒/四塩化炭素=1 (体積比)

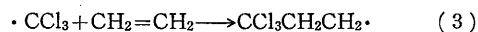
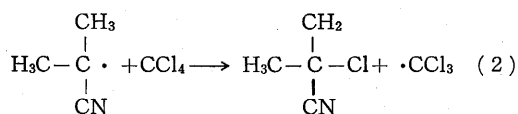
添加溶媒	反応圧力 (kg/cm ²)	テトラクロロアルカン収量 (g)	四塩化炭素変化率 (%)	テトラクロロアルカン組成 (wt-%)			
				C ₃	C ₅	C ₇	C _{≥8}
メタノール	55→20	79.7	39.6	73.1	15.7	—	11.2
イソプロパノール	56→28	91.5	46.2	74.7	19.7	1.3	4.3
第一ブタノール	55.5→30	65.0	31.4	50.2	40.7	0.8	8.3
第二ブタノール	44.5→7.5	115.9	55.7	56.4	29.7	0.1	13.8
第三ブタノール	42→8	55.1	25.3	15.6	71.0	8.0	5.4
シクロヘキサノール	39→6	86.1	44.1	86.0	4.6	0.1	9.3
エチレングリコール	52→32.5	45.5	21.2	17.2	78.4	—	4.4
エチレンクロロヒドリン ^{a)}	59→44.5	39.0	17.1	0.7	75.5	13.6	10.2

a) 四塩化炭素 2 mol に対して 0.2 mol 添加

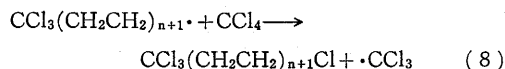
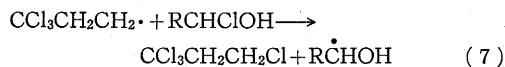
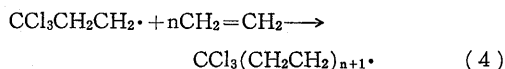
表3 1,1,1,5-テトラクロロペンタンおよび
1,1,1,7-テトラクロロヘプタンのネコブ線虫に対する殺虫効果

線虫	薬	剤	使用量(30cm ² 1穴当り, ml)	発芽率 (%)	寄生度(根腐指数)
トマト・ネコブ線虫	ナン		—	90.0	81.4
	D-D*		1	96.7	56.4
			3	96.7	14.6
	テトラクロロペンタン (40%乳剤)		0.5	100.0	47.9
			1.5	76.7	12.1
キウリ・ネコブ線虫	ナン		—	96.6	98.0
	D-D*		1	90.0	73.7
			3	86.7	21.3
	テトラクロロヘプタン		1	83.3	52.4
			3	76.7	5.7
トマト・ネコブ線虫	ナン		—	96.6	81.4
	D-D*		1	96.7	56.0
	テトラクロロペンタン (40%乳剤) + テトラクロロヘプタン		0.25+0.25	100	45.0

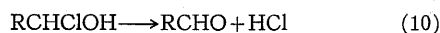
* 市販商品名: 1, 2-ジクロロプロパンと 1, 3-ジクロロプロパンの混合物



生長反応:



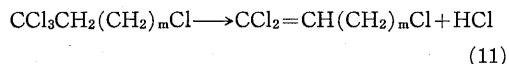
停止反応:



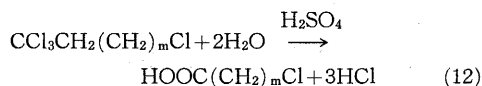
すなわち中間体として存在する α-クロロアルコールが強力な連鎖移動剤として働くことが水酸基溶媒効果の主因と考えられる。なお、水酸基溶媒が存在しない場合には (1), (2), (3), (4), (8), (9) の各式に従って反応が進行する。

2.4 テロマーの反応性とその誘導体の利用

α, α, α, ω-テトラクロロアルkanは二官能性化合物としてきわめて興味ある物質であるが、その中のトリクロロメチル基は一般に求電子試剤やラジカル試剤の攻撃を受けやすく、クロロメチル基は求核試剤と容易に反応する。たとえば、ルイス酸触媒の存在下では 40~50°C で容易に脱塩化水素して、トリクロロアルケンを生成する。

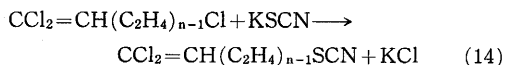
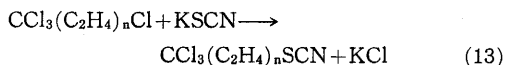


また、硫酸触媒により容易に加水分解されて ω-クロロカルボン酸を与える。



この ω -クロルカルボン酸をアンモニア分解すれば C_7 , C_9 , C_{11} などの一連のアミノ酸が得られ、このポリ縮合体からポリアミド繊維の製造が可能である。

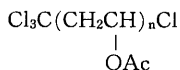
しかしながら、エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションでは、すでにのべたように重合度 1 および 2 を除いては特定の重合度のテトラクロルアルカンを選択的に製造することは困難である。したがって、重合度分布によって本質的な影響を受けないような同族体混合物として利用されることが望ましい。この点から、またテトラクロルアルカンが多量の塩素を含有している点から、殺虫および殺菌剤として利用することが考えられた。たとえば、テトラクロルアルカンの殺虫効果を検討した結果、表 3 に示すように市販殺虫剤よりも優れた効果を有することが見い出された。また、(13) および (14) 式により合成される α, α, α -トリクロール- ω -チオシアノアルカンおよび α, α -ジクロール- ω -チオシアノアルケンはいずれも殺ダニ剤として有効である。この他、テトラクロルアルカンおよびトリクロルアルケンと硫化ナトリウムまたは二硫化ナトリウムの反応で合成されるモノサルファイドまたはジサルファイドはいち病菌に対して優れた殺菌作用を有することが見い出された。



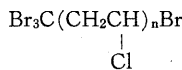
3. その他のテロメリゼーション

すでにのべたように、テロメリゼーションではテロゲンとタクソゲンの組み合わせにより非常に多種類のテロマーの合成が可能であり、当研究室においてもラジカルおよびイオンテロメリゼーションにより多くのテロマーを合成し、それらの性質、反応性を検討してきた。

たとえば、酢酸ビニルと四塩化炭素から



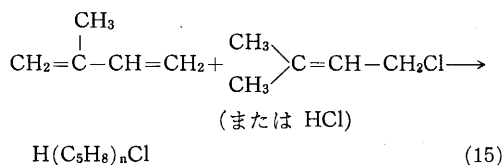
型のテロマーが、また塩化ビニルと四臭化炭素から



型のテロマーが得られ、これらの反応の基礎的研究と共に利用面（特に合成樹脂の難燃性賦与剤として）の研究を行なった。

また、高い分解性を有するいわゆるソフト型合成洗剤の原料である、直鎖アルキルベンゼンの合成を目的として、エチレンとトルエンのアニオンテロメリゼーションが研究された。同様に、アニオンテロメリゼーションにより、スチレンと各種のアミンの数量体テロマーを合成、単離することが可能である。

一方 (15) 式に示すようにイソプレンと塩化プレニルまたは塩化水素のカチオンテロメリゼーションによりテルペンクロライドが合成できるが、その直鎖型テロマーは香料や農薬の合成中間体として重要である。また、スチレンやブタジエンのカチオンテロメリゼーションも興味ある課題であるが、これらの反応については別の機会にゆずることにしたい。



4. 結 語

エチレンの重合溶媒の研究に端を発したテロメリゼーションの研究は多くの研究者の興味をひき、広範囲に研究されてきた。テロメリゼーションは、従来の方法では合成が困難な物質を一段階で合成できる点に大きな意義がある。しかしテロマーは一般に重合度分布を有する重合体混合物であるため、重合度分布およびその幅を任意に変化させるような方法を開発することが今後の重要な課題である。

本稿ではエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションを中心にとりあげ、テロマーの合成と利用に関して基礎的な研究結果をのべたが、この方面の研究にさらに多くの方々が関心を寄せられることを希望する次第である。

(1968年12月5日受理)