

ジエン化合物のイオンテロメル化反応

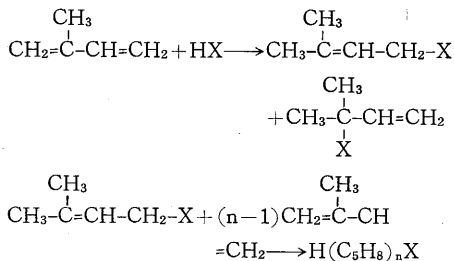
Ionic Telomerization of Diene Compounds

浅原 照三・木瀬 秀夫・鄭 東 静

緒 言

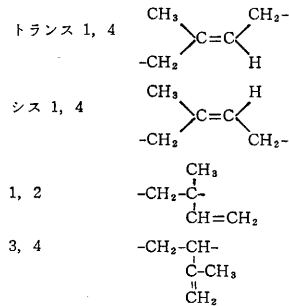
イオン重合触媒を反応開始剤として用いるジエン化合物のテロメル化反応は、これまでにテローゲンとして酢酸およびクロル酢酸を用いるもの¹⁾や、ジエン化合物にハロゲン化水素を付加させて得られるハロゲン化アリル誘導体を用いるもの²⁾などが報告されている。これらの研究はいずれも、テローゲン1分子に対してタクソージェン(モノマー)1ないし2分子の付加生成物を得ることを主目的としている。たとえばイソプレンと酢酸またはプレニルクロライドからテルペンアルコールの合成などが代表的なものであるが、4量体以上の高級テロマーについてはほとんど研究されていない。

著者らは、イソプレンおよびブタジエンを出発原料として、まずこれらにハロゲン化水素を付加させて得られる生成物のうち1,4-付加物をテローゲンとして、イソプレンおよびブタジエンをタクソージェンとして、カチオン重合触媒を開始剤として低温でテロメル化反応を行ない、末端にハロゲン原子を有するジエンオリゴマーを合成する反応について若干の研究を行なった。反応は溶液中で行ない、反応条件が生成テロマーに及ぼす効果について検討した。またイソプレンおよびブタジエンについては、それらの二重結合に関してたとえばイソプレンについては第1図のような付加結合型式が考えられるが、本研究ではテロマーの赤外吸収スペクトルからこれらの結合型式を定量する試みも行なった。反応の概略は次のとおりである。



実 験

イソプレンは十分乾燥してから使用直前に蒸留し、ブタジエンはボンベからガス状で取り出し、乾燥してから冷却凝縮したものを用いた。塩化水素および臭化水素の付加反応は、イソプレンの場合、ガラスフラスコ中で約



第1図 イソプレンの付加結合型式

-25°でエーテルを溶媒として過剰のガス状ハロゲン化水素を吹きこんで行なった。反応生成物を水洗および乾燥してから分留した。塩化水素付加物の収率90%、うち1,4-付加物(プレニルクロライド, b. p. 52~53°/40 mmHg)60%。ブタジエンの場合はイソプレンに比べて反応性にとぼしく、常圧、低温で塩酸またはガス状塩化水素を用いた反応ではいずれも収率が低い。本実験ではガラスばりオートクレーブにブタジエン、35%塩酸、および触媒として75%硫酸を仕込み、攪拌しながら60°で反応させた。反応生成物をK₂CO₃水溶液で洗い乾燥後分留した。収率88%、うち1,4-付加物(クロルクロライド, b. p. 82~85°/760 mmHg)68%。

テロメル化反応は、温度計、還流冷却器、攪拌器および触媒溶液滴下口を備えた四つ口フラスコに所定量のタクソージェン、テローゲンおよび溶媒を仕込み、触媒溶液を滴下して行なった。溶媒として塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素および臭化エチルを、触媒として塩化第2錫および塩化アルミニウム(いずれも無水物)を使用した。反応は低温でチッ素ふん囲気中で行ない、一定時間後アンモニアまたはピリジンを少量加えて反応を停止し、沈殿をろ過したのち溶媒を留去し蒸留可能な部分を蒸留した。反応はいずれも発熱反応であり、温度の正確なコントロールは困難であるが、反応中の温度上昇は外部からの冷却により20°以下におさえるよう注意した。

結 果

イソプレンおよびブタジエンのテロメル化反応例を第1表および第2表に示す。テロマーの平均分子量はすべてベンゼン溶液の凝固点降下法から求めた。イソプレン

第 1 表 イソプレンのテロメル化反応

C_5H_8X/C_5H_8 モル比	$SnCl_4/C_5H_8$ モル比	溶 媒	反 応		生成物 /原料 %	平均分 子量
			温 度	時 間		
—	2.5×10^{-2}	CH_2Cl_2	0°	43 min	78.0	5,500
X=Cl						
1.0	7.3×10^{-3}	CH_2Cl_2	-40°	420	29.0	207
"	7.2×10^{-3}	"	0°	120	98.0	450
0.5	"	"	"	"	74.0	470
0.2	"	"	"	"	71.2	420
X=Br						
0.9	6.5×10^{-3}	CH_2Cl_2	0°	180	31.5	225
1.0	5.0×10^{-2}	$CHCl_3$	"	319	54.8	261
"	6.0×10^{-2}	CCl_4	"	3 days	20.8	240

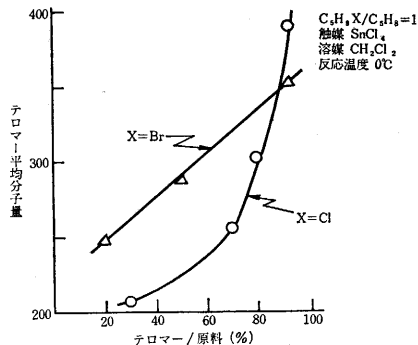
第 2 表 ブタジエンのテロメル化反応 (溶媒 EtBr)

C_4H_6Cl/C_4H_6 モル比	$AlCl_3C_4H_6$ モル比	反 応		テロマー (%)		可溶部 の平均 分子量
		温 度	時 間 min	生成物 /原料	可溶部	
—	1.9×10^{-2}	$-30^\circ \sim -20^\circ$	60	46.1	0.2	1,400
0.5	1.8×10^{-2}	$-40^\circ \sim -20^\circ$	120	35.3	71.5	774
0.47	1.1×10^{-2}	$-45^\circ \sim -30^\circ$	"	32.6	68.1	664
1.0	6.2×10^{-2}	$-45^\circ \sim -20^\circ$	"	99.5	91.0	589

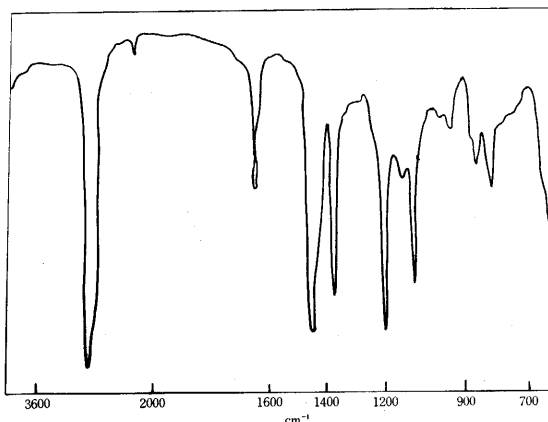
の場合テロマーの重合度は反応の進行とともに増大する。たとえばテローゲンとタクソーゲンのモル比が 1 の場合、2~3 量体のテロマーを主生成物として得るためには 60~70% の反応率のところで反応を停止しなければならない (第 2 図)。また [テローゲン]/[タクソーゲン] の増加とともにテロマーの平均分子量は減少するが、実験を行なった範囲では、いずれも第 2 図のような傾向を示し、重合度の制御の方法としては反応率をおさえる方が効果大きい。テローゲンに臭化水素付加物を用いた場合は、同じ条件で、塩化水素付加物をテローゲンに使用した場合に比べて反応速度がかなり低下する。反応率とともにやはりテロマーの平均分子量も増加するが、その増加率は塩化水素付加物の場合に比べて小さく、80% 以上の転化率でも平均 3~4 量体のテロマーを与えた。

溶媒の影響について若干の研究を行なったが、溶媒の誘電率の減少とともに、すなわ塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素の順で反応速度は急激に減少した。

一方ブタジエンとクロチルクロライドのテロメル化反応はいくつかの点でイソプレンの場合と異なる。まず -40° でイソプレンの場合と同一条件ではほとんど反応せず、イソペンよりもカチオン重合に対する活性が劣ることがわかる。また、イソプレンの単独重合およびテロメル化反応のいずれの場合でも生成物はほとんどベン



第 2 図 イソプレントロマーの収率と平均分子量



第 3 図 $C_5H_8-C_5H_8Br$ テロマーの赤外吸収スペクトル

第 3 表 テロマーの結合型式

タクソーゲン	テローゲル	テロマー平均分子量	結合型式 (%)		
			1, 2	3, 4	1, 4
C_5H_8	C_5H_8Cl	260	9.6	0.1	90.3
"	"	430	25.4	0.8	73.8
"	C_5H_8Br	225	1.1	12.8	86.1
"	"	350	2.8	54.3	42.9
C_4H_6	C_4H_6Cl	774	12.1	—	87.9
"	—	1,400	17.6	—	82.4

ゼンなどの炭化水素溶媒に可溶であったのに反して、第 2 表に示されたように、ブタジエンの単独重合および [テローゲン]/[タクソーゲン] の低いテロメル化反応生成物中にはベンゼンに不溶性物質がかなりの割合で含まれている。赤外スペクトルからこれらの不溶性物質は生成ポリマーへの連鎖移動により、網目構造をもつものと推定されるが、テロメル化反応の場合、[テローゲン]/[タクソーゲン] 比の増加とともにこの不溶性物質の割合は減少する。また、反応率の増加とともにブタジエンテロマーの平均分子量も増大するが、低反応率においてもイソペンのように 2, 3 量体はあまり得られず、平均 6,

研究速報

7 量体であった。これはクロライドに対する連鎖移動定数がイソプレンの場合よりも小さいためと考えられる。

次にテロマー中のイソプレンおよびブタジエン単位の結合型式を Richardson³⁾ や Golub⁴⁾ の方法にしたがって、赤外スペクトル (第3図) から求めた。ただしシス 1, 4-およびトランス 1, 4-結合の吸収が部分的に重なっているため両者をまとめて取り扱った。測定に用いた吸収はイソプレンの場合、1, 4-, 1, 2- および 3, 4-結合がそれぞれ 815.5~857.5 cm⁻¹, 909 cm⁻¹ および 887.5 cm⁻¹, またブタジエンの場合は 1, 4-結合が 728, 962 cm⁻¹, 1, 2-結合が 914 cm⁻¹ である。だいたいの傾向としてテロマーの分子量が低い場合は、1, 4-結

合が非常に多いが分子量増加とともにイソプレン-プレニルクロライドでは 1, 2-結合が、プレニルプロマイドでは 3, 4-結合が増加することが認められた。

(1965年9月30日受理)

文献

- 1) T. Lennartz, Ber. **76**, 831 (1943)
USP 2,460,291 (1949)
- 2) K. V. Leetz, Zhur. Obsh. Khim. **27**, 1510 (1957)
28, 1823 (1958)
A. A. Petrov et al. ibid. **29**, 1576 (1959) など
- 3) W. S. Richardson, A. Sacher, J. Polymer Sci. **10**, 353 (1953)
- 4) M. A. Golub, J. Polymer Sci., **25**, 373 (1957)

東京大学生産技術研究所報告刊行

第14巻 第5号 井口昌平著

砂礫堆の形成に関する水理学的考察

流送土砂が滞積する傾向のある河川区間の河床の形状を支配する水理学的な法則性の存在することを仮説として設け、その存在が実証的に追求されている。ただし、問題の本質を明らかにするために、こう配と幅が平均的に様な模型水路の中における流量一定の流れによる実験、ならびにそれに近い条件のもとにおける自然河川の実測が実証の根拠にされている。その結果、河床に砂礫堆が規則的に発達している状態は関数 $f(F, F_*, \frac{\Delta z}{l \cdot J}) = 0$ と表わすことができることになる。ただし、 F は流れのフルード数、 F_* は流れの摩擦速度と河床物質の粒径にかかわるフルード数、 Δz は砂礫堆の高さ、 l は同じく長さ、 J は河床こう配である。 F , F_* , J などについては、砂礫堆の長さについての平均的な大きさが考えられている。

(1965年10月発行)

第15巻 第1号 佐藤壽芳著

機械構造物の耐震設計に関する研究

本論文は、建築、機械構造物系を質量比の小さい二質点系でと見え、上質点系に対応する機械構造物の耐震設計法について研究したものである。

まずアナログ計算機中にこの質点系を模擬し、実際の地震動記録にたいする応答をもとめて、その耐震設計の諸原則を明らかにした。

次に地盤モデルを一質点系で近似し、地震動を基盤でスペクトル密度一定の定常不規則動と仮定して、地震動に対する機械構造物の加速度応答倍率を統計的に推定した。そしてアナログ計算機による結果との対応を調べた後、この統計的計算により各種パラメータに対して実施設計に使用しうる数表例を与えた。

(1965年11月発行)