

エチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションによる 二塩基酸の製造について

浅原 照三・高木 行雄・宮崎 智雄

加圧下におけるエチレンのラジカル重合反応において溶剤として四塩化炭素を加えるときは、エチレンの重合度 (n) の小さい、すなわち一般式 $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2$ で示される低分子量のテロマーが生成物であることはすでに知られている¹⁾²⁾。

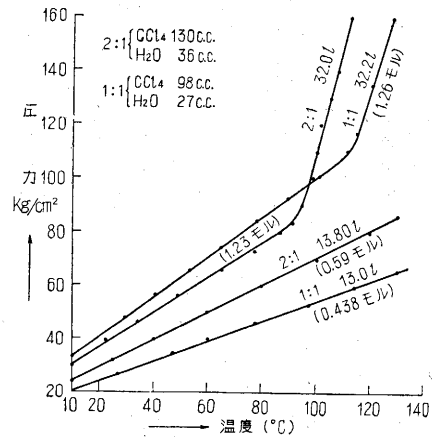
この理由としては、四塩化炭素溶剤中での酢酸ビニル重合反応と同様に四塩化炭素へのラジカル転移反応が起るためであって³⁾、この連鎖移動速度がかなり大きいために十分な生長反応速度が得られず、したがってエチレンの重合度 ($n=1\sim 5$) は小さく、しかも両端に $-\text{Cl}$ および $-\text{CCl}_2$ を有する安定化した分子(すなわちテロマー)が生成するものと考えられる。

このような低分子量のテロマーからは二塩基酸あるいは ω -アミノ-カルボン酸が得られ、とくに $n=2$ のテロマーからはナイロン原料であるアジピン酸を製造することができるので、 $n=2$ のテロマーを主目的としたテロメリゼーションによる重合度分布の制御およびテロマーの加水分解について検討を行った。

1) 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しばしば爆発を伴うことが知られているので、容量 250c.c. のステンレス製振とう式オートクレーブによる反応はすべて鉄筋コンクリート製の円型耐爆壁中での遠隔操作で行った。実験はオートクレーブ内の空間層：液体層の容量比が 1:1 および 2:1 になるように四塩化炭素および水の液体層を入れ、窒素で数回置換して酸素を十分に除去してからエチレンを圧入した。使用したエチレンの純度は 99.9% で、反応時においてはボンベまたは圧縮機よりたえず連続圧入して一定の圧力に保持した。冷後四塩化炭素に溶解したテロマーを水と分離し、脱水後精留塔を用いて分留し、各テロマーを単離した。反応開始剤としては主として過酸化ベンゾイルを使用し、なお比較のため分解温度の高いジ-tert.-ブチル・パーオキサイドを用いた。

第1図に示したものはエチレン容積-圧力-温度の関



第1図 容量-圧力-温度曲線

係曲線であって、反応開始剤は加えてないものである。

第1図から分るようにオートクレーブ内の空間層：液体層の容量比が 1:1 の場合に 32.20 l のエチレンを圧入した圧力-温度曲線は 113°C を境界とし、それ以上の温度では急激にエチレン溶解量が減少する変曲点が現われる。それゆえ圧入したエチレンの容積がこれ以下であれば変曲点は高温側へずれる、以上であれば低温側へずれるはずである。同容積のエチレンでは容積比が 2:1 の場合には一層低温側へずれてくる。

エチレンの溶解量の減少はテロマーの重合度を減少させ、また変曲点以上の温度においては温度変化に対する圧力の調節が困難である。

このような結果から反応時におけるエチレンの圧力は 100°C において 90 気圧以下として行った。

種々の条件で行ったテロメリゼーションの結果を第1表に示す。なお、表中エチレン圧力の項で、~印はその圧力範囲を示し、←印は最初と最後の圧力を示す。

第 1 表

空間層：液体層の容量比	B.P.O.モル数	エチレンの圧力 (atm→)	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	四塩化炭素の変換率 %	テロマーの分布					
						n=1 %	n=2 %	n=3 %	n=4 %	残渣 %	
1:1 { CCl ₄ , H ₂ O }	98c.c., 27c.c.	0.001	32~28	4	95~100	21	27.3	61.4	9.1	—	2.2
"	"	"	89~80	5	95~100	52.9	3.8	60.4	21.9	11.0	2.9
2:1 { CCl ₄ , H ₂ O }	130c.c., 36c.c.	0.00132	70~67	5	95~100	54.9	11.6	72.6	10.3	4.8	0.6
"	"	"	70~55	5	100~105	43.1	16.8	76.5	5.0	—	2.5
1:1 { CCl ₄ , H ₂ O }	98c.c., 27c.c.	0.001	89~80	1	115~120	55.7	1.9	76.6	20.4	—	1.1
"	"	"	59~54	5	102~107	36.6	12.8	68.0	17.1	—	2.1
1:1 { CCl ₄ , H ₂ O }	111c.c., 14c.c.	"	59~55	5	104~110	30.8	21.2	66.4	11.0	—	1.4
1:1 { CCl ₄ , H ₂ O }	125c.c.	"	55~53	5	103~113	28.2	21.4	65.3	12.0	—	1.3
1:1 { CCl ₄ , H ₂ O }	98c.c., 27c.c.	0.0005	66~42	0.75	108~120	16.5	11.4	80.0	5.7	—	2.9
"	"	0.001	87~59	0.5	108~118	25.1	11.1	66.7	20.3	—	1.9
"	"	0.0015	87~50	0.33	110~120	32.8	10.1	88.9	—	—	1.0
"	"	0.002	81~46	0.35	109~117	34.0	5.4	82.5	10.7	—	1.4

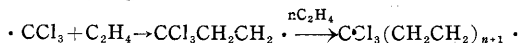
また第 2 表に単離された各テロマーの物理性状を示す。

第 2 表

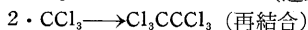
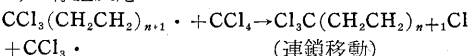
	沸 点 °C/mm. Hg	n_D^{25}	d_4^{25}	塩素含量 %	
				測定値	計算値
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$	59/24	1.4794	1.4473	78.3	78.3
$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CCl}_3$	84/2	1.4860	1.3413	67.6	67.6
$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CCl}_3$	92/2	1.4825	1.2651	60.0	59.7
$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{CCl}_3$	121/2	1.4802	1.1981	—	—

このラジカル反応では、まず活性化過程で生じた $\cdot\text{CCl}_3$ によって生長反応が起るのであるが、生長しつつある鎖は次に示す連鎖移動反応によって鎖は中断されて安定化する。

1) 生長反応

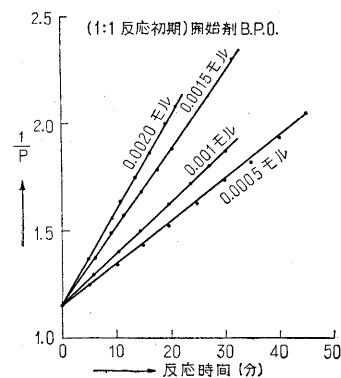


2) 停止反応



第 1 表によればテロマーの最大分布の位置は $n=2$ であるから、上記の連鎖移動反応が生長反応に対し大体平均として 2:1 の割合に起っていると考えるもよいであろう。

反応温度が低いほど過酸化ベンゾイルの半減期も長い。最初の活性化過程では 90°C 以上にならないと十分な反応速度は得られず、110~120°C の反応温度では過酸化ベンゾイルの半減期はおおよそ数分ぐらいと考えられ、また連鎖移動速度は反応温度の上昇とともに幾分か増大するものと思われる。いずれにしても batch system では四塩化炭素の変化率は 50~60% 止まりであるらしく、新しく過酸化ベンゾイルを補充しないかぎりこれ以上の変化率は困難であると考えられる。



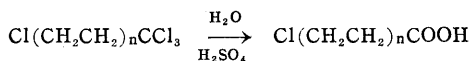
第 2 図 C_2H_4 圧低下速度曲線

またジ-tert.-ブチル・パーオキサイドは分解温度が高く、高圧、高温下における四塩化炭素と水との接触作用によってステンレスの激しい腐食を起すから危険である。

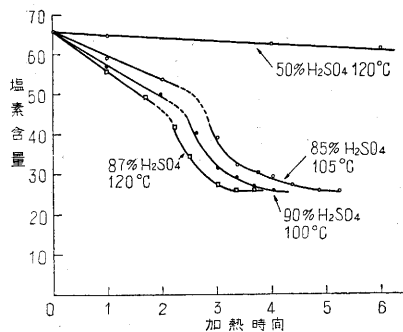
2) テロマーの加水分解

一般式 $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_3$ で示されるテロマーは硫酸および水で処理すると CCl_3 基がまず加水分解されて ω -

クロルカルボン酸を生成する。



テロマーと硫酸との混合物を油浴中で激しくかきまぜながら加熱し、一定時間ごとに反応混合物を採取し、加水分解生成物および未反応物の抽出試料についてそれぞれの塩素含有量を定量した。また別に同一条件で加水分解を行い、 ω -クロルカルボン酸の収量を検討した。



第 3 図 テロマー ($n=2$) の加水分解曲線

第 3 図は種々な条件における $n=2$ のテロマーの加水分解曲線を示したものである。

加水分解の一例を示すと、85% 硫酸をテロマー ($n=2$) の 1.5 倍重量使用し、105°C で 5.5 時間加水分解を行えば、87% の収量で ω -クロル・バレリアン酸が得られた。

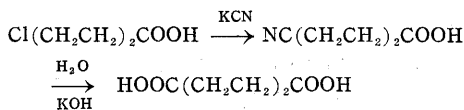
硫酸濃度の増加および加水分解温度の上昇は加水分解時間を短縮するが、収量が減少する。

得られた ω -クロルカルボン酸の性状を第 3 表に示す。

第 3 表

	沸 点 °C/mm. Hg	n_D^{25}	d_4^{25}	塩素含量%		融点 °C
				測定値	計算値	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	110/20	1.4749	—	32.5	32.7	40
$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	93/1	1.4722	1.1617	25.7	26.0	23
$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	132/1	1.4539	1.0976	22.0	21.5	—

また ω -クロル・カルボン酸はつぎの反応式によって容易に二塩基酸にすることができる。



$n=2$ のテロマーの加水分解によって得られた ω -クロル・バレリアン酸を N/3 カセイカリ溶液で中和し、これに過剰の青酸カリ濃厚溶液を加え、5 時間加熱後カセイカリを加えて再び 6 時間加熱を続ける。冷後塩酸性にし、沈でんしたアジピン酸を浮別する。収量 50%、再結晶したアジピン酸の中和価は 766 (計算値 767.7)、融点は 150°C であった。(1957. 4. 25)

文 献

- 1) R.M. Joyce, W.E. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2529 (1948)
- 2) J. Harmon, T.A. Ford, W.E. Hanford, R.M. Joyce, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2213 (1950)
- 3) 浅原, 高木, 生産研究, **8**, 105 (1956)