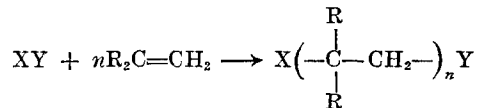


自由基型的調節聚合反應

Р. Х. Фрейдлина Е. И. Васильева

在某些能够打斷聚合物自由基的增長並在聚合物分子中引進末端基團的物質存在下，不飽和化合物的聚合反應稱為調節聚合反應。 這個反應可以製備比較低分子的化合物，可用下式表示之：



這類反應可以被輻射，自由基，離子所引發。 由於引發方法的不同，可以把反應歷程分為離子型的及自由基型的調節聚合反應。

在這篇文章中將討論那些分解成自由基的物質所引發的調節聚合反應。

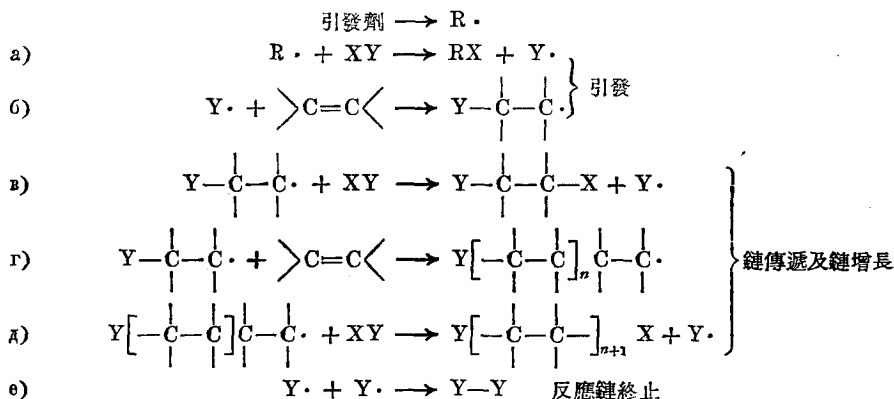
調聚反應歷程，一方面與曾詳細研究過的自由基加成反應相近，另一方面也與不飽和化合物的自由基聚合相近。 在研究自由基加成中所發現的規律，例如關於加成順序和結構對不飽和及飽和化合物反應性能的影響、以及其他規律，在調聚反應的領域中也是有價值的。 但是，在這篇簡

述中來研究這個材料是不可能的。我們可以給讀者介紹一些有關這些問題的評論^[1-7]。

調聚反應的意義，就在於它可以由簡單的、易得的原料，例如乙烯或其他低級烯類、鹵代烯、低級醇、鹵代甲烷、鹽酸及很多其他飽和或不飽和物質，直接地得到或者經過不很複雜的化學方法處理而得到單功能基和雙功能基化合物——高級醇、胺、羧酸、二元羧酸以及混合功能基的化合物——氨基酸、羥基酸、硫醇酸以及多功能基化合物。用其他方法來製備這些物質，一般要經過很多步驟的反應才能達到，或須要應用植物或動物成份來做為原料。

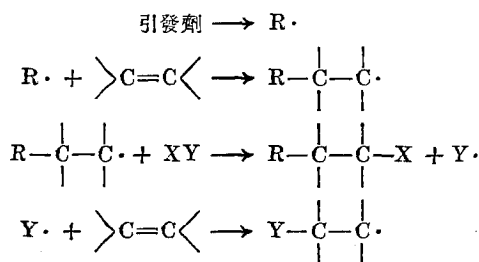
反應歷程

調聚反應的過程，分為以下幾步：鏈的引發，鏈的傳遞，鏈的增長以及反應鏈的終止。在一般情況中，這個過程可以用下式來表示：



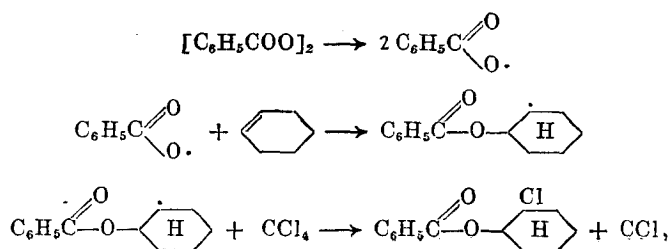
這個式子的第 b) r) д) 步驟中是沒有什麼可懷疑的。因為在調聚反應的許多例子中曾分離出並鑑定過在飽和化合物中含有一個烯分子的加成產物，以及在一個飽和化合物分子中含有幾個烯分子的調聚產物。第 б) 及 в) 步則與 Karasch 及其同工作者所確定的由於過氧化物作用的結果所產生的反常加成相似。這方面工作的論述，已在所有的自由基化學專著中記載過了。

關於反應的引發作用，除了以上所提過的式子外，還有其他的引發式子：



以下則仍按 b) r) д) e) 進行。

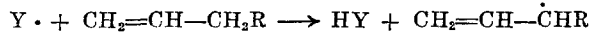
這個引發方式是在過氧化苯甲酰存在下，CCl₄ 與環己烷的反應中所觀察過的，並且分離出來 2-氯環己烷苯甲酸酯，顯然這是由於以下反應的結果所形成的：



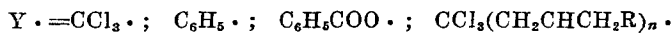
當 CCl₄ 與丙烯及過氧化苯甲酰反應時，曾分離出 1-苯基-2-氯丙烷，這個化合物可能是依照與以上相似的式子所形成的^[8]。

反應鏈的終止，可以在雙聚合時或自由基的歧化作用時發生，但在大多數情況下是沒有實驗證據的。例如，在研究乙烯與三氟一碘甲烷時，Haszeldine^[9] 在反應產物中沒有找到那些可能是由於雙聚合作用或自由基歧化作用所形成的化合物，也沒有找到由氫自由基斷裂的結果所形成的產物，例如：C₂F₆；CHF₃；CF₃CH₂CH₃；CF₃CH=CH₂；CF₃(CH₂CH₂)_nCF₃；I(CH₂CH₂)_nCF₃I 與四氯乙稀的反應也是同樣的^[10]。

Kooizman 及 Farenhorst^[11] 提出過確鑿的證明，就是在四氯化碳與環己烷、正庚烯-1、丙烯反應的情況下，不生成六氯乙烷，但曾分離出反應系統中存在的各種自由基的氫化物，也就是氯仿，三氯代烷，苯，苯甲酸。α-次甲基上氫的自由基斷裂說明了這些化合物的形成：



其中



按照這個式子，作者在 CCl₄ 與環己烯反應產物中找到了 3, 3-二環己烯基——由環己烯分裂出氫後所得到的自由基的二聚產物。

在 CCl₄ 與丙烯基位上不含氫原子的 3, 3-二甲基丁烯-1 的反應中，為了使這個烯幾乎完全轉化所需要的過氧化物的量大約比與十六烯-1 或癸烯-1 反應時小 10—12 倍。這個事實乃是對鏈終止歷程^[6]的進一步的證實。

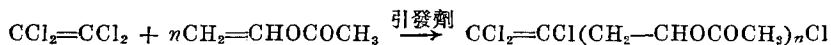
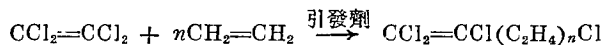
烯經中丙烯氫由於存在於系統中的自由基的作用而斷裂；這乃是反應鏈終止的階段。上面這個假設引出了這樣的結論：若將含有 α-次甲基的化合物引進反應混合物中，則可能阻止反應進行。事實上，曾經證明在 CCl₄/十六烯 = 3:1 的系統中，在 91.5° 時、當有同樣量的過氧化物存在時，加入苯乙烯、正庚烯-3 及其他同類型的化合物則可以看到產量有顯著的降低；加入不含 α-次甲基的第三丁基苯，2, 2, 5, 5-四甲基己烯-3 則不起作用。

已經知道一些在較複雜的系統中進行調聚反應的例子——當在鏈狀自由基反應中包含三種組份，或者當一個鏈傳遞物參加在具有兩個不飽和化合物的反應中^[12, 13, 14]。

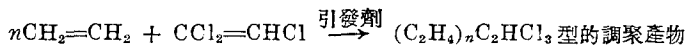
參與調聚反應的不飽和化合物

在自由基引發劑的作用下，可以聚合的不飽和化合物在一般情況下是可以參與自由基型的調聚反應的。

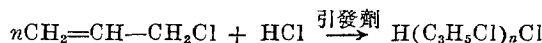
不能聚合的不飽和化合物，在調聚反應中，一般可以起飽和化合物所起的作用，那就是反應的鏈的傳遞作用以及在調聚產物分子中引進末端基團的作用。四氯乙稀在與乙烯或乙酸乙烯酯的反應中就是這樣進行的：



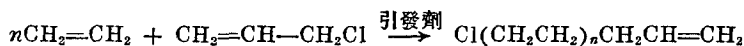
三氯乙烯與乙烯的反應也是以類似的方式進行^[17, 15]：



在與 HCl 反應時，氯代丙烯按照下式得出調聚產物^[18, 19]：



在與乙稀^[17]反應中它起着反應鏈的傳遞作用：



就如在表 3 和表 4 (文章的結尾)所看到的，到現在為止，調聚反應所用的烯類是屬於 α-烯

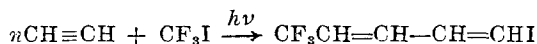
類；如所週知， α -烯類是最容易參加聚合反應的。但是，不僅僅只有 α -烯類才能進行調聚反應^[8]。現在還可由雙烯烴——二乙烯，2-氯丁二烯-1,3, 2,3-二甲基丁二烯與一系列的甲烷，乙烷及丙烷的鹵素衍生物來製備蠟狀的調聚產物。但無論其結構或分子量都未曾測定過^[20]。

在脂肪—芳香烴類之中，苯乙烯曾被用在與氯仿^[21]，四氯化碳^[22, 23]，鹽酸^[18]，的調聚反應中。

關於含有功能基的不飽和化合物(很多這些例子在表 3 及表 4 中都列出了)被用於調聚反應的可能性還研究得很少。

全氟乙烯及三氟一氯乙烯與各種有機化合物，其中包括飽和烴，都易於參加調聚反應。

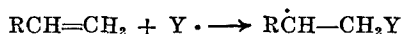
在含參鍵的化合物之中，曾記載過關於乙炔與一碘三氟甲烷^[24]按照下式所進行的調聚反應：



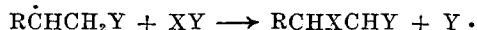
以及由苯乙炔與一溴三氯甲烷的調聚反應，這個反應得出具有以下組份的化合物： $\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H})_2$ ， CCl_3 。

乙炔類化合物參與調聚反應要比相應的烯類困難^[25]。

不飽和化合物對自由基加成反應的相對反應能力，對調聚產物混合物的分子量有較大的影響。例如，若反應



進行得非常慢時，則使自由基 $\text{Y}\cdot$ 的濃度在混合物中增加，並使之發生二聚合反應或支化作用。若下列反應也是很慢地進行：



則使自由基 $\text{RCHCH}_2\text{Y}\cdot$ 本身相互作用或與新的烯分子作用形成調聚產物^[26]。

在 Karasch 及其同工作者的一系列工作中^[26-28]，曾研究了不飽和化合物對於三氯甲烷自由基的加成反應的相對反應能力。為此，曾經研究了兩個烯的等分子混合物與過量的三氯一溴甲烷在過氧化苯甲酰存在下，當所取烯量的 25—50% 參與反應時的相互作用所得出的加成產物的產量。

在表 1 中綜合了所得的結果。如由表中看到的，具有共軛雙鍵的環二烯類——環戊二烯，環己二烯，茚都比辛烯-1 具有較大的反應能力。具有一個雙鍵的環烴比辛烯-1 的活潑性小。不含

表 1. 不飽和化合物對於 CCl_3 自由基的相對反應性能

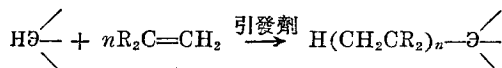
不飽和化合物	反應力	取其反應能力為 1 的物質	文獻	不飽和化合物	反應力	取其反應能力為 1 的物質	文獻
環戊二烯	4.5	辛烯-1	[26]	β -甲基苯乙烯	1.1	辛烯-1	[27]
1,3-環己二烯	4.0	辛烯-1	[26]	氯代甲基丙烯	1.6	辛烯-1	[27]
茚	3.0	辛烯-1	[26]	2-乙基丁烯-1	1.4	辛烯-1	[27]
二環-(2,2,1)-庚烯-2	1.2	辛烯-1	[26]	2-甲基丁烯-2	0.9	辛烯-1	[27]
二環戊二烯	1.05	辛烯-1	[26]	乙酸乙烯酯	0.8	辛烯-1	[27]
辛烯-1	1	辛烯-1	[26]	丙烯腈	0.3	辛烯-1	[27]
環戊烯	0.80	辛烯-1	[26]	4,4,4-三氯丁烯-1	0.3	辛烯-1	[27]
環己烯	0.24	辛烯-1	[26]	肉桂酸乙酯	0.8	辛烯-1	[27]
二環-(2,2,2)-辛烯-2	0.11	辛烯-1	[26,27]	苯乙烯*	1	苯乙烯	[28]
丁二烯——順	0.06	辛烯-1	[26]	α -甲基苯乙烯*	4.2	苯乙烯	[28]
氯代丙烯	0.5	辛烯-1	[27]	丁二烯*	2.0	苯乙烯	[28]
丙烯基苯	0.7	辛烯-1	[27]	正-氯苯乙烯*	1.0	苯乙烯	[28]

* 這些化合物參加反應很快，以致用辛烯-1 做比較來測量其相對活潑性，不能做到很準確，因此在這個情況與苯乙烯相比較來研究其活潑性。

末端雙鍵的 β-甲基苯乙烯,其活潑性與辛烯-1 相近。在苯乙烯及 α-甲基苯乙烯的情況中,其活潑性遠超過辛烯-1。丁二烯要比苯乙烯活潑。

參加調聚反應的飽和化合物

所有用在調聚反應的各種飽和化合物可以歸納為幾類。首先,最常應用的是,那些由於其他元素與氫之間的鍵的斷裂來參與調聚反應的一些飽和化合物。其中例如: HCl, HSR, NaHSO₃, HOP(OEt)₂, R₃SiH, 烴類, 醇, 醚, 醛, 酮, 羧酸。這些化合物與烯類反應時,形成含有一個活潑基團的調聚產物。反應可以用通式表示如下:

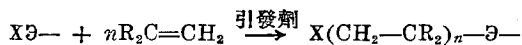


由於其他元素與鹵族元素之間的鍵的斷裂而進行反應的飽和化合物在調聚反應中也應用的很多。其中有: SO₂Cl, 多鹵甲烷, 三氯乙酸等等。

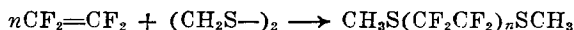
含有 Θ—H 鍵以及 Θ—X 鍵的化合物之所以能夠參與調聚反應, 乃是由於這種鍵最易於均裂而形成最穩定的自由基。例如, 氯仿參與調聚反應時是由於 C—H 鍵的斷裂^[14, 21, 23, 20, 73], 二溴甲烷則由於 C—Br 鍵的斷裂^[31]。

烯類與醇進行調聚反應, 不是由於 O—H, 而是由於 >CHOH ^[32, 33] 基中的 C—H 鍵斷裂。因此, 與一些專利中所指的相反。第三醇是不參與調聚反應的。

這個類型的調聚反應可以用通式表示之:



在這類反應的一般情況中, 得到在分子中含有兩個活潑取代基的物質。由於 —Θ—Θ— 鍵斷裂而參與調聚反應的對稱型飽和化合物分子的反應知道得還很少。這類的反應, 在全氟乙烯與二硫化物反應中可以看到^[34]

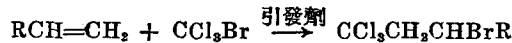


在表 2 中列出了一些例子, 這些例子表明由於某些鍵的存在而進行的飽和化合物分子在烯類上的自由基加成。

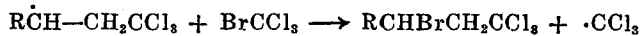
表 2. 在烯類上的自由基加成

化 合 物 結 構	斷裂的鍵	文 獻	化 合 物 結 構	斷裂的鍵	文 獻
CCl ₃ Br	C—Br	[35]	C ₂ H ₅ I	C—I	[12, 14]
CCl ₃ I	C—I	[36]	RCH ₂ SH	S—H	[50]
CF ₃ I	C—I	[9, 37, 38]	RCH ₂ —S—S—CH ₂ R	S—S	[34]
CCl ₂ Br ₂	C—Br	[39]	RCH ₂ OH	HOC—H	[51—53, 32]
CF ₃ CF ₂ I	C—I	[37]			[33]
ICF ₂ CF ₂ I	C—I	[40]	BrCH ₂ CH ₂ OH	C—Br	[106]
HCCl ₃	C—H	[31, 29, 14]	RCH ₂ C—H	OC—H	[54—57]
		[30, 21]	O		
HSiCl ₃	Si—H	[41—46]			
HGeCl ₃	Ge—H	[47]	CH ₂ BrCO ₂ C ₂ H ₅	C—Br	[35, 58]
HCBBr ₃	C—Br	[48]	CHCl ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	C—H	[59]
HCl ₃	C—I	[49]	CCl ₃ COCl	Cl ₂ C—Cl	[59]
HCCl ₂ Br	C—Br	[39]	R ₂ CHCOOH	C—H	[60]
CH ₂ Br ₂	C—Br	[31]	CH ₂ —CH ₂	OCH—H	[61]
CH ₂ ClI	C—I	[29]	O		
CF ₂ Br ₂	C—Br	[117]	CH ₂ —Cl ₂		

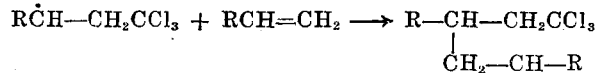
在自由基引發下，烯類和含有易於均裂的 $\ominus\text{—H}$ 或 $\ominus\text{—X}$ 鍵的飽和化合物進行反應時，其過程基本上常與加成反應相似。烯類與一溴三氯甲烷的反應就是這樣的



甚至當 CCl_3Br /烯的比例很低時，這樣所形成的調聚產物的產率是不高的，因為鏈傳遞過程的速度

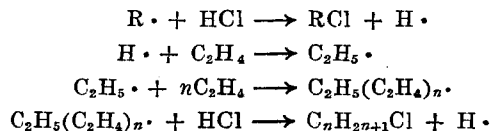


超過了自由基的鏈增長的速度

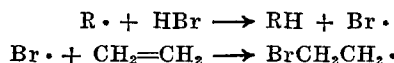


參與調聚反應的物質的鍵越難斷裂，則反應的進行愈需要劇烈的條件(溫度)。

值得着重指出：氯化氫與烯類在水溶液中參與自由基型的調聚反應^[62, 18, 19]。在鹽酸濃度為 60% 時，僅能得到 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ，只有在較稀的溶液中($\sim 18\%$)，才形成調聚產物。HCl 的反應機構與 HBr 的不同。



在反應的引發階段，HBr 按着另外的方式進行：



因此，HCl 在不對稱烯類上的自由基加成是按照 Марковников 規律進行的^[19]。

引發調聚反應的物質

引發聚合反應的物質一般都可以用來引發調聚反應。

關於最重要的及最新的聚合反應引發劑的論述可見[63]。用做引發劑的化合物有過氧化乙酰，過氧化烴基^[14]，過氧化氫物^[14, 64]，過氧化氫^[14, 16, 65]，過氧酸的鹽^[14, 15, 66, 67]，ascaridole^[14, 68, 50]，脂肪重氮化合物，有機金屬化合物(四乙基鉛^[14, 62, 15, 69]，四苯基鉛^[14, 15]，四苯基錫，二乙基汞^[15]，有機鎂化合物^[64])及六氯乙烷^[67]，六氯乙烷—四硼酸鈉^[66]，肼^[62, 66, 67, 69]，ketazine^[69]， $\text{KClO}_4\text{—MnO}_2$ ^[70]，胺的氧化物^[14]，臭氧及碘。最常用的是過氧化物及重氮化合物(見表 3 及表 4)。

引發劑的選擇，首先決定於溫度範圍，即在該溫度範圍內被研究的反應能以適當的速度進行。在用過氧化物時，反應在 50—130° 進行；而當用有機金屬化合物時，則在 130—300° 進行^[15]。其次，引發劑分解時所形成的自由基的性質是最主要的。例如，過氧化酰在烯類與醇類的調聚反應中，顯然是無效用的，而過氧化烴基在此反應中則是有效的。

在一些專利及文獻中指出了乙烯與氯仿，烯類與多鹵代烷^[71]及烯類與羧酸^[69]的調聚反應中避免氧存在的必要性^[31]。相反的，在一些反應中，氧被用為引發劑^[62, 18]，例如：在乙烯與氯化氫，乙烯與鹵烴^[15]，丙烯或異丁烯與四氯化碳^[14]，多氟一氯乙烯與硫化物或二硫化物^[34]，全氟乙烯與各種有機化合物^[52]，乙烯與含氧化合物及其他的反應中。在這裏，反應物中氧的濃度是很重要的^[14, 60, 65, 72]。

當乙烯與四氯化碳應用過氧苯甲酰或重氮異丁二腈在相似的條件下進行反應時，在反應的轉化率，調聚產物的成分，調聚產物的結構以及反應的其他特點方面都得到了大致相近的結果^[73, 74]。

在原來反應物中增加引發劑的濃度，則 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷的總產率降低(對於 1 克引發劑

表 3.




	原 料		引 發 劑	溫 度	壓 力, 大 氣 壓	分 離 出 的 產 物 的 結 構	文 獻
	I	II					
1	CH ₂ =CH ₂	H ₂ S	—	163—189	700—900	H(CH ₂ CH ₂) _n SC ₂ H ₆ (C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅) ₂	[104]
2		NaHSO ₃	<i>ascariidole</i>	120	890—985	H(CH ₂ CH ₂) _n SO ₃ H	[68]
3		HCl	Bz ₂ O ₂	100	500	H(CH ₂ CH ₂) _n Cl	[62, 18, 19]
4		CCl ₄	Bz ₂ O ₂	100—116	250—300	CCl ₃ (CH ₂ CH ₂) _n Cl	[75, 29, 14, 105]
4a		CCl ₄	[(CH ₃) ₂ C=N—] ₂ CN	80—90	100—200	CCl ₃ (CH ₂ CH ₂) _n Cl	[81, 73]
5		CHCl ₃	Bz ₂ O ₂	100	90—100	CCl ₃ (CH ₂ CH ₂) _n H	[29, 14, 73]
6		CH ₂ ClI	Bz ₂ O ₂	95	600	I(CH ₂ CH ₂) _n CH ₂ Cl	[31]
7		CH ₂ Br ₂	Bz ₂ O ₂	100	350	Br(CH ₂ CH ₂) _n CH ₂ Br	[31]
8		CF ₃ I	hν	室溫	—	CF ₃ (CH ₂ CH ₂) _n I	[9]
9		CH ₃ I	Bz ₂ O ₂	92—96	775—900	C ₇ H ₁₅ I	[31]
10		C ₂ H ₅ I	Bz ₂ O ₂	95	955—990	C ₂ H ₅ (CH ₂ CH ₂) _n I	[14, 106]
11		CCl ₂ =CCl ₂	Bz ₂ O ₂	115	120	Cl(CH ₂ CH ₂) ₂ CCl=CCl ₂	[17]
		CCl ₂ =CCl ₂	Bz ₂ O ₂	115	95	Cl(CH ₂ CH ₂) ₄ CCl=CCl ₂	[15]
12		CH ₂ =CH—CH ₂ Cl	Bz ₂ O ₂	120	120	Cl(CH ₂ CH ₂) _n CH ₂ CH=CH ₂	[17]
13		CH ₃ OH	[(CH ₃) ₃ CO—] ₂	125—135	17.5—28	H(CH ₂ CH ₂) _n CH ₂ OH	[33]
14		C ₂ H ₅ OH	[(CH ₃) ₃ CO—] ₂	125—130	14—21	CH ₃ CH(OH)(CH ₂ CH ₂) _n H	[32, 33]
15		<i>iso</i> -C ₃ H ₇ OH	[(CH ₃) ₃ CO—] ₂	80—84	56	(CH ₃) ₂ C(OH)(CH ₂ CH ₂) _n H	[32, 33]
16		CH ₃ CHO	Bz ₂ O ₂	—	—	CH ₃ CO(CH ₂ CH ₂) _n H	[54, 55]
17		RCHO	—	—	—	H(CH ₂ CH ₂) _n COR	[56]
18		CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	Bz ₂ O	70	52	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO(CH ₂ CH ₂) _n H	[54]
19	CH ₂ =CH ₂	CH ₃ COCH ₃	[(CH ₃) ₃ CO] ₂	140—165	35—75	H(CH ₂ CH ₂) _n CH ₂ COCH ₃	[107]
19a		DDT	[(CH ₃) ₃ CO] ₂	140	42—65	(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ CH—CCl ₂ (CH ₂ CH ₂) _n Cl	[60, 79]
20		CCl ₃ CO ₂ C ₂ H ₆	Bz ₂ O ₂	—	—	Cl(CH ₂ CH ₂) _n CCl ₂ CO ₂ C ₂ H ₆	[108]
21		HOP(OC ₂ H ₅) ₂	Bz ₂ O ₂	90—120	400—500	H(CH ₂ CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	[109]
22	CF ₂ =CF ₂	NaSO ₃ H	—	—	—	H(CF ₂ CF ₂) _n SO ₃ H	[95]
23		<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Bz ₂ O ₂	110	—	<i>n</i> -C ₄ H ₉ (CF ₂ CF ₂) _n H	[95]
24		<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀	Bz ₂ O ₂	110	—	<i>iso</i> -C ₄ H ₉ (CF ₂ CF ₂) _n H	[95, 52]
25		環-C ₆ H ₁₂	Bz ₂ O ₂	110	—	C ₆ H ₁₁ (CF ₂ CF ₂) _n H	[9, 37]
26		CF ₃ I	hν	室溫	—	CF ₃ (CF ₂ CF ₂) _n I	[37]
27		C ₂ F ₅ I	hν	—	—	CF ₃ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n I	[37]

28	CH ₃ OH	過氧化叔丁基苯基 (C ₆ H ₅ -CH-N=) ₂	170	—	H(CF ₂ CF ₂) _n CH ₂ OH	n = 1—8	[51]
29	C ₂ H ₅ OH	(C ₆ H ₅ -CH-N=) ₂	175	—	CH ₃ CH(OH)(CF ₂ CF ₂) _n H	n = 2	[51]
30	iso-C ₈ H ₇ OH	(C ₆ H ₅ -CH-N=) ₂	—	—	H(CF ₂ CF ₂) _n C ₈ H ₆ OH	n = 1; 2; 3	[51]
31	n-C ₆ H ₇ OH	過氧化物	—	—	H(CF ₂ CF ₂) _n C ₆ H ₆ OH	n = 1—3	[52]
32	(C ₂ H ₅) ₂ O	—	—	—	H(CF ₂ CF ₂) _n C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	n = 1; 2	[52]
33	二氧六環	Bz ₂ O ₂	110	75—350	H(CF ₂ CF ₂) _n C ₆ H ₇ O ₂	n = 1—3	[97, 52]
34	C ₂ H ₅ COOH	—	—	—	H(CF ₂ CF ₂) _n C ₂ H ₅ COOH	n = 2; 5	[52]
35	西氣映喃	—	—	—	H(CF ₂ CF ₂) _n C ₈ H ₇ O	—	[61]
36	CH ₃ -S-S-CH ₃	I ₂	175	—	CH ₃ S(CH ₂ CH ₂) _n SCH ₃	n = 10	[34]
37	CF ₃ I	hv	—	—	CF ₃ (CF ₂ CFCl) _n I	n = 1—5	[38]
38	CH ₃ OH	[(CH ₃) ₂ C-N=] ₂	70	—	H(C ₂ ClF ₂) _n COOH	n = 1—4	[51]
39	CCl ₄	CN	100	—	CCl ₄ (C ₄ H ₈) ₂	n = 1; 2	[113]
40	SO ₂ Cl ₂	Bz ₂ O ₂	60	—	ClCH ₂ CH—CH ₂ —CH—SO ₂ Cl		[30]
41	CH ₃ OH	(t-C ₄ H ₉) ₂ O ₂	116—120	—	C ₆ H ₁₃	n = 1; 2	[32]
42	C ₂ H ₅ OH	(t-C ₄ H ₉) ₂ O ₂	115—118	—	H(C ₈ H ₁₆) _n CHOHCH ₃	n = 1; 2	[53, 32]
43	iso-C ₃ H ₇ OH	t(C ₄ H ₉) ₂ O ₂	120—125	—	H(C ₈ H ₁₆) _n COH(CH ₃) ₂	n = 1; 2	[53, 32]
44	n-C ₄ H ₉ OH	t(C ₄ H ₉) ₂ O ₂	117—118	—	H(C ₈ H ₁₆) _n CHOH(C ₈ H ₇)	n = 1; 2	[32]
45	sec-C ₄ H ₉ OH	t(C ₄ H ₉) ₂ O ₂	117—118	—	H(C ₈ H ₁₆) _n COH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	n = 1; 2	[32]
46	HCl	Bz ₂ O ₂	100	—	H(C ₈ H ₁₆)Cl	n = 6; 7	[18]
47	HCl	Bz ₂ O ₂	100	—	C ₆ H ₁₃ Cl ₃		[18]
48	CCl ₄	Bz ₂ O ₂	90—95	—	CCl ₄ (CH ₂ —CH—CH ₃) _n Cl	n = 1; 2	[8, 11]
49	CH ₂ =CH—COOCH ₃	ascarnidate	—	—	RS(CH ₂ CH—COOCH ₃) _n H	n = 1—3	[50]
50	CH ₂ =CHOCOCH ₃	Bz ₂ O ₂	73—84	—	CCl ₄ (CH ₂ CH—OCOCH ₃) _n Cl	n = 1; 2	[100]
51	CH≡CH	hv	—	—	CF ₃ CH=CH—CH=CHI		[24]
52	C ₆ H ₁₃ C≡CH	Bz ₂ O ₂ hv	—	—	Br(C ₆ H ₁₃ C ₂ H ₂) ₂ CCl ₃		[25]
53	CH ₂ =CH—CH=CH ₂	[(CH ₃) ₂ C-N=] ₂	—	—	NC—C(CH ₃) ₂ —(C ₄ H ₈) _n —C(CN)(CH ₃) ₂	n = 2—5	[111]
54	CF ₂ =CF ₂	SiHCl ₃	—	—	H(CF ₂ CF ₂) _n SiCl ₃	n = 2; 3	[46]

* 反應產物氧化之後。

** 其中 R=C₂H₅; C₃H₇; C₁₂H₂₅。

表 4.

	原 料		引 發 劑	溫 度 °C	壓 力, 大 氣 壓	未 分 離 出 的 調 聚 產 物 的 混 合 物	文 獻
	I	II					
1	CH ₂ =CH ₂	NaHSO ₃	Bz ₂ O ₂	107—124	500	H(CH ₂ CH ₂) _n SO ₃ H	[68]
2		K ₂ S ₂ O ₅	<i>ascariidale</i>	—	—	H(CH ₂ CH ₂) _n SO ₃ H	[68]
3		MgSO ₃	<i>ascariidale</i>	—	—	H(CH ₂ CH ₂) _n SO ₃ H	[68]
4		HCl	Bz ₂ O ₂	100	900	C ₃₃ H ₆₇ Cl 成份中不揮發部分; C ₅₁ H ₁₀₃ Cl 成分中不 溶於乙醇的部分	[67]
5		SO ₂ Cl ₂	Bz ₂ O ₂	90	735	Cl(C ₂ H ₄) _n SO ₂ Cl	[14]
6		SiCl ₄	(C ₂ H ₅ O—) ₂	75	600—1000	蠟狀物	[70]
7		(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	KClO ₄ MnO	60—100	450—1000	(C ₃ H ₅ O) ₃ Si(C ₂ H ₅) _n	[14]
8		SiCl ₂	—	—	—	Cl(CH ₂ CH ₂) _n SCl	[106]
9		CCl ₃ F	Bz ₂ O ₂	100	205—245	CCl ₃ F·(C ₂ H ₄) _n	[14]
10		CCl ₃ -CCl ₃	Bz ₂ O ₂	94—101	850—945	CH ₃ CCl ₃ (C ₂ H ₅) _n	[14]
11		CH ₃ CCl ₃	Bz ₂ O ₂	120	850—950	CH ₃ CCl ₃ (C ₂ H ₄) _n	[14]
12		CCl ₂ =CHCl	Bz ₂ O ₂	90	850—1000	I:II = 11.75:1	[17,15]
13		CCl ₂ =CCl ₂	Bz ₂ O ₂	90	850—1000	蠟狀的高級調聚產物 I:II = 23.5:1	[17]
14		一級或二級醇	[(CH ₂) ₃ CO—] ₂	100—250	17—100	醇混合物	[112]
15		(CH ₂) ₃ CHOH	H ₂ O ₂	140—200	430—490	具有 H(C ₂ H ₄) _n C(OH)(CH ₂) ₃ 結構的合成蠟	[65]
16		BrCH ₂ CH ₂ OH	—	—	—	Br(CH ₂ CH ₂) _n CH ₂ CH ₂ OH	[106]
17		1,4-二氧六環	Bz ₂ O ₂	80	—	I:II = 54:1	[66]
18			O ₂	175	—	I:II = 22—46:1	[66]
			Bz ₂ O ₂ ; O ₂	50—300	20—1000	分子量為 1600—4400 的蠟狀物	[92]
			Bz ₂ O ₂ ; O ₂	78—100	565—900	I:II = 45:1	[91]

19	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CH_3CHO	$\text{Bz}_2\text{O}_2; \text{O}_2$	98—100	500	I:II=27.6:1	[57]
20		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{Bz}_2\text{O}_2; \text{O}_2$	70	52	高沸點的醇	[54]
21		醴類	$\text{Bz}_2\text{O}_2; \text{O}_2$	70—140	14—1475	具有 $\text{RCO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ 結構的醴的混合物	[64]
22		$\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	過氧化氮物 $\text{O}_2; \text{Bz}_2\text{O}_2$	95	600	$\text{CCl}_3\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_5)_n$ $\eta \sim 18$	[14]
23		$\text{CH}_3\text{CHClOCHClCH}_3$	Bz_2O_2	120	955—970	$\text{CH}_3\text{CHClOCHCl}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_n$ $\eta \sim 69$	[14]
24		CHCl_2COOH	Bz_2O_2	100	995	I:II=17.2:1	[101, 14]
25		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Bz_2O_2			酸的混合物	[60]
26		$\eta\text{-C}_8\text{H}_7\text{COOH}$	Bz_2O_2			酸的混合物	[60]
27		$\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})$	<i>ketazin</i>	275—253	745—1000	分子量为 332 的酸混合物	[69]
28		$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$	Bz_2O_2			酸的混合物	[60]
29		$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$	—	80		I:II=47:1	[66]
30		$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	Bz_2O_2	80		I:II=35:1	[66]
31		$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	Bz_2O_2	80		I:II=39:1	[66]
32		$(\text{RC}=\text{O})_2\text{O}$	—	100—400	28—70	酸的混合物	[94]
33	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POH}$	Bz_2O_2	90		$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	[103]
34		$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	Bz_2O_2	110		$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ $\eta = 25$ 以下	[34]
35		HCOOCH_3	Bz_2O_2	110	25	I:II=6:1	[98]
36		$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{CH}_3$	Bz_2O_2	110	25	I:II=13:1	[52]
37	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	CCl_4	Bz_2O_2	100		$\text{CCl}_4 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8)_n$ $\eta \sim 6$	[14, 71]
38	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	CHCl_3	過氧化氮物 Bz_2O_2	—		$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_3$	[21]
39		CCl_4	Bz_2O_2	86		$\text{CCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	[22, 23]
40	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	濃 HCl	Bz_2O_2	100		I:II=3:1	[18]
41	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$	CCl_4	H_2O_2	30—60		$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHOCOCCH}_3)_n\text{Cl}$	[100]
42	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	H_2O_2			$\text{CCl}_2=\text{CCl}(\text{CH}_2\text{CHOCOCCH}_3)_n\text{Cl}$	[16]
43	$\text{CH}=\text{CH}$ $\text{CO}-\text{CO}$	CCl_4	hv			I:II=2:1	[112]
		$\text{RCH}(\text{OR})_2$	$\text{Bz}_2\text{O}_2; \text{hv}$			$\text{RCO}(-\text{CH}-\text{CH}-)_n\text{H}$ $\text{COOR} \quad \text{COOR}$ $\eta = 20$ 以下	[114]

* 比例 I:II 指出在最終產物中對一個分子 II 言的分子 I 的平均數值。

的產率),雖然,在引發劑的濃度增加的某些限度之前,四氯化碳的總的轉化率是增長的。

被過氧化物所引發的許多聚合反應中,聚合反應的速度與引發劑濃度的平方根成正比。依據 Gilliland 及 Kallal 的論證,這個比例關係是可以用於某些調聚反應的。圖 1 選自引用的研究工作,從中可以看出乙烯的轉化及反應產物產率的曲線的傾斜度等於 0.58,但是在這些實驗中因為它是放熱反應,所以要維持恆溫是很困難的。其次產物的產量曲線是與乙烯的消耗量曲線相平行。因此,反應產物的分子量在所研究的引發劑濃度改變的範圍內保持不變,而調聚產物的分子量與其說是被反應鏈的傳遞者的濃度所控制,還不如說是被引發劑的濃度所控制。在乙烯與四氯化碳^[73, 74]或與氣仿^[73]的反應中,也發現有類似的關係。

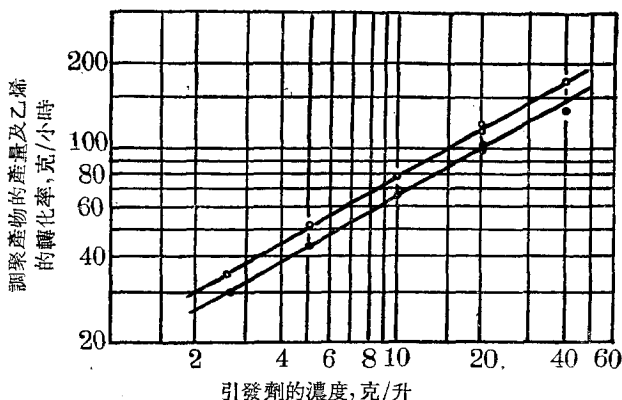
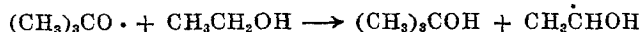
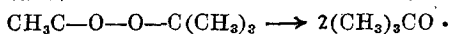


圖 1. 過氧化叔丁基對乙烯與異丙醇的反應速度的影響
 空圈—產物產量; 黑圈—乙烯的轉化率。

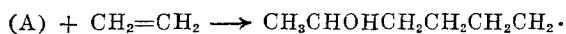
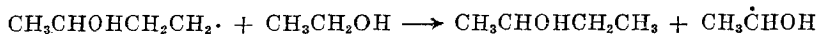
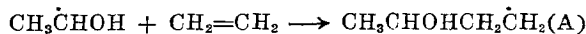
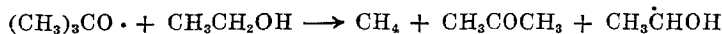
如以上已提到的,過氧苯甲酰(在 80—140°)及 α-異丙基過氧化氫(cumyl hydroperoxide) (150°)以及重氮異丁二腈(89°)不能引發烯類與醇的調聚反應^[32]。

在過氧苯甲酰的例子中,用下面的方式說明了這個問題^[32]:

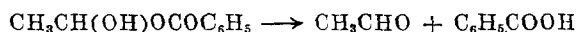
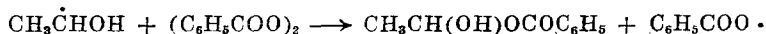
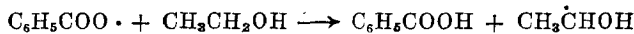
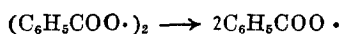
例如,乙烯與乙醇的調聚反應,在過氧化叔丁基存在下,假設依下式進行:



或



過氧苯甲酰是不能進行這個反應的,因為 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 型的自由基與過氧苯甲酰的反應要比與乙烯的反應快。



反應條件對調聚產物成分的影響

在過氧化叔丁基存在下,乙烯與異丙醇的調聚反應中,關於溫度對反應速度的影響的研究^[33]證明:在低溫下(127—150°)反應速度決定於过氧化物的分解速度。在高溫下(170—190°)反應速度似乎與溫度無關。為了解釋這個意料之外的結果,作者曾假設在這一溫度範圍內由於反應溫度的增高而引起的反應速度的增大被由於乙烯在異丙醇中溶解度(濃度)的降低而引起的反應速度的減少所抵消了。

一般調聚反應多在 60—150°^[14] 進行。在此範圍內過氧化物和過硫酸鹽是最有效的調聚反應引發劑。活潑性較低的醚和酸則需要更高的溫度(150—250°)。

關於壓力對乙烯與異丙醇反應速度的影響的研究(引發劑為過氧化叔丁基)曾證明由 68 至

270 大氣壓時反應速度與揮發度的對數成正比。但升高壓力至 540 大氣壓時，就不能觀察到這個規律^[33]。

曾經用乙烯與四氯化碳作例子研究過壓力對調聚產物成分的影響^[73, 75]。曾經發現當壓力增加時調聚產物的高級同系物的產量也隨着增加(見圖 2)。

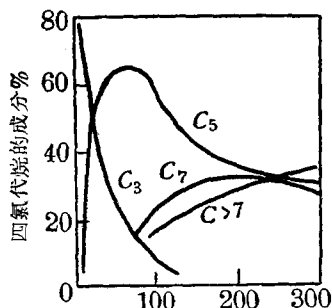
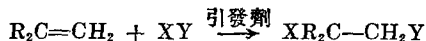


圖 2. 壓力對反應產物成分的影響
 C₃—四氯丙烷; C₅—四氯戊烷;
 C₇—四氯庚烷;
 C₂₇—高級四氯代烷。

調聚反應有時可以在有機溶劑(飽和烴, 萘烴及芳香烴, 醚, 環醚)中進行^[44]。當調聚反應進行的劇烈或者有爆炸危險時, 最好在反應物中加入一些水, 這樣可以吸收一部分的熱量^[44]。調聚反應可以在類似的乳液聚合反應的條件下進行^[44]。故當反應物中加入水時, 也可加入表面活性劑, 使反應物懸浮在水中。

前面已經提到, 在一般情況下進行調聚反應時必須小心地除去氧, 使之盡可能達到最小的量。

上面已說過, 引發劑的濃度影響於反應的速度而幾乎不影響調聚產物的成分^[33, 73, 74], 而其成分在極大程度上決定於反應中所採用的飽和及不飽和化合物的濃度。飽和化合物大量的過剩是有助於加成反應的:



在反應物中不飽和化合物的濃度大時, 對調聚產物的同系物的形成是有利的。因為乙烯與四氯化碳在 90° 及 150 大氣壓下, 可以以任何比例形成單相體系; 所以在比較低的壓力下(即 150—200 大氣壓), 當乙烯/CCl₄ 的比例很高時, 可以製備高級 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷。

圖 3 (引自文獻[73])表明了 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷的產率和參與反應的乙烯/CCl₄ 比例之間的關係。在乙烯與氯仿的反應中, 也觀察到類似的關係(見圖 4, 引自文獻[73])。

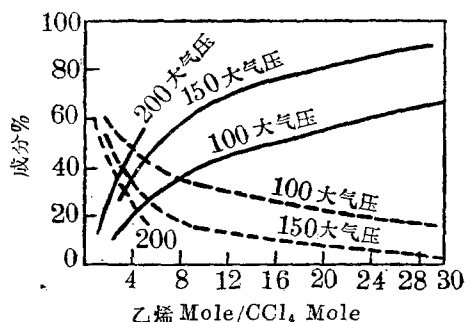


圖 3. $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷混合物成分與乙烯濃度的關係(引發劑為重氮異丁二腈)
 連綫——高級四氯代烷。
 虛綫——四氯代戊烷。

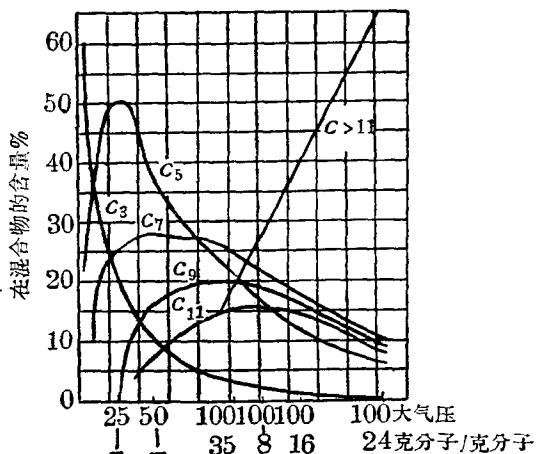
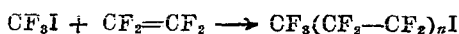


圖 4. $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷與壓力(100 atm 以下)及乙烯的相對濃度(在 100 atm 下)的關係, 引發劑為異重丁氮二腈

也曾確定了^[9, 10] CF₃I, CF₂=CF₂ 與增長着的調聚產物自由基的濃度的比例, 乃是決定下列反應中的 n 值的主要因素。



調聚產物的化學反應

調聚反應使我們可以得到各種化合物, 如氯代烷, 碘代烷, 醇, 硫醇, 硫化物, 磺酸化物,

α, α, α -三氯代烷, 酮, 羧酸, 次磷酸, 多氟烷, 含氯, 碘和含羟基, 醚, 羧基, 磺酸基等的多氟衍生物。由這個反應, 也可以合成下列化合物: 如 α, ω -氯碘代烷, α, ω -二溴代烷, α -氯羥基磺酰氯, $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷, α, α, α -三氟- ω -碘代烷, 二硫化亞煙, ω -氯代羧酸, S -烷基硫醇羧酸及其他化合物。最後, 被用來合成多功能基化合物, 如 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3)_n\text{Cl}$ 的反應也是已知的。

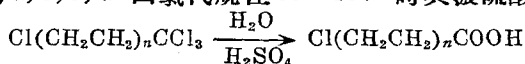
由調聚反應所得到的這些化合物中, 許多是以前未曾知道的, 而且用一般的方法合成時, 困難是較大的(例如, 具有 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ 結構的化合物)。

特別應當着重指出的是, 由簡單而易得的, 在分子中含有 1—6 個碳原子的原料(二氧化硫, 乙炔, 天然氣或工業廢氣, 糠醛或其加工產物, 苯, 酚及其他)出發, 製備出用一般的方法很難合成的在鏈上含有 6 個以上碳原子的高級化合物(高級醇, 醛, 羧酸, 羥基酸, 二元酸, 氨基酸及其他)。這些化合物在現今的化學工業上起着很重要的作用。調聚反應就是由簡單的原料出發來合成這些化合物的最有前途的方法之一。曾經很詳細的研究過 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷的化學反應。關於研究這方面的反應的論述可見^[74, 75, 80]。

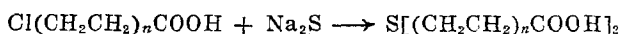
對於這個化合物來說, 有意義的是由乙烯與四氯化碳的調聚產物中能够分離出單個的, 具有 3—15 個碳原子的 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷^[14, 73, 75, 81]。

四氯化碳的最重要的反應, 是生成 ω -氯代酸的水解反應及形成 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CCl}_2$ 結構的三氯代烯的去氯化氫反應^[82, 83], 因為這些化合物給合成具有實際價值的、重要的物質, 開闢了廣闊的可能性。

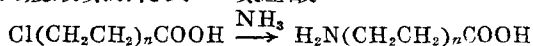
含 3 至 9 個碳原子的 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷在 90—100° 時與濃硫酸共熱則進行水解反應。



含有 9 個以上碳原子的四氯代烷則須在高溫下與硫酸作用, 才能進行水解反應, 並且伴隨着嚴重的焦化作用。不久前曾提出過將三氯甲基變為羧基的一個新方法, 這就是在 60—90° 時與比重為 1.51—1.52 的硝酸作用。這是對水解高級的 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷很有利的^[85]。我們將要提到的由它來製備硫代二元酸^[74, 86], 就是 ω -氯代酸的化學反應中的一個, 這個酸的酯可以做為增塑劑和油類添加劑。

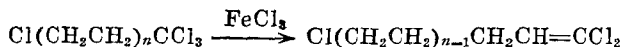


尤其有意義的是由氯代羧酸氨解得到 ω -氨基酸^[74]

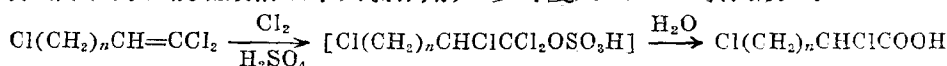


用這個方法可以得到高產率的 ω -氨基庚酸, ω -氨基壬酸及 ω -氨基癸酸。這些化合物乃是製備聚酰胺纖維的最優良的原料^[87, 88]。

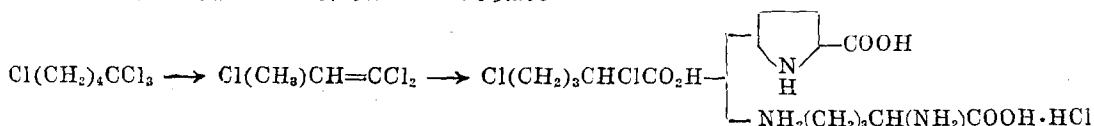
$\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷的去氯化氫反應, 可以用催化方法, 在少量的氯化鋁或氯化鐵作用下來進行^[82, 83]:



三氯代烯容易在濃硫酸溶液中與氯作用, 一步即變為 α, ω -二氯代酸^[83]。



這個反應給合成在 ω 位上具有各種取代基的 α -氨基酸創造了可能性。尤其是從 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷依照下式來製備 d, l -脯氨酸及 d, l -鳥氨酸^[90]:



調聚產物的實際應用的範圍

含氧的調聚產物的應用範例：

由乙烯及異丙醇可以得到人造石蠟^[65]。這些調聚產物具有優良的硬度，與由乙烯及縮醛所得到的石蠟極為相似。人造石蠟可以從乙烯與含氧化合物(醇，醛，酮，醚，縮醛等)來製備^[92]。乙烯與丙二酸二乙酯，乙酰乙酸乙酯，甲氧基醋酸甲酯，1, 4-二氧六圓，1, 3-二氧戊圓的調聚產物可用以代替巴西棕櫚蠟(Carnaubax wax)及羊毛脂，也可以用做消毒劑和洗滌劑^[66]。乙烯與酸的調聚產物酯化後則得到蠟的代用品^[60]。由乙烯及醚可得到類似羊毛脂的蠟^[93]。

乙烯與脂肪酸酐可製備出塑料及潤滑油^[94]。順丁烯二酸酐與縮醛的調聚產物可以用做潤滑油，人造軟樹脂以及蠟的代用品^[110, 114, 115]。由乙烯與羧酸所得出的酸類，用低級醇酯化後則得到增塑劑。這些酸用乙二醇酯化，則得到蠟^[69]。

含氟及氟氯調聚產物的應用範例：

由全氟乙烯及環烴得到的多氟環烴可做為具有不燃性、耐腐蝕性、無毒性的溶劑，熱交換劑，介電質，絕緣油及潤滑油^[95]。全氟乙烯與 CCl_4 ， CHCl_3 ， CH_2Cl_2 ^[95] 的調聚產物以及全氟乙烯與醚，1, 4-二氧六圓，1, 3-二氧戊圓^[96, 97] 的調聚產物皆具有同樣的用途。多氟乙烯與醇類的調聚物非常穩定，可做為具有不燃性、耐腐蝕性、無毒性的溶劑，反應介質，潤滑油及介電質^[51, 96]。

全氟乙烯與硫化物，硫醇，二硫化物的調聚產物可做為潤滑油，溶劑及介電質^[18, 96]。由全氟乙烯與羰基化合物所得到的多氟羰基化合物具有與上面所舉的化合物相近的性質^[98]。由全氟乙烯與二氧六圓，二甲氧基乙烷，環己烷的調聚反應可以得到氟化潤滑油^[98]。

含氯調聚產物的應用範例：

由乙烯與四氯乙烯以及乙烯與氯代丙烯所得到的調聚產物，可做為溶劑，熱交換劑，增塑劑，潤滑油，漆料。

由乙烯與不飽和的鹵代乙烯，鹵代丙烯以及鹵代丁烯所得到的液體調聚產物，可做為溶劑，增塑劑，熱交換劑；高級的調聚產物則做為蠟，塗料，潤滑油，橡膠添加劑^[15]。

具有 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHOCOCCH}_3)_n\text{Cl}$ 結構的油狀物，可做為增塑劑及溶劑；水解後形成羥基化合物，可用來製備樹脂及塗料^[100]。

羧酸的乙烯酯與全氯乙烯所得到的調聚產物，可用做增塑劑^[16]。

脂肪烯與鹵代酸的酯或酸酐的調聚產物，可做為表面活性劑，蠟的代用品及中間體^[14, 101]。

由丁二烯，丁二烯的同系物或衍生物與多氯代烷在過氧化物的引發下，得到塑料及樹脂狀物^[20]。

苯乙烯與苯甲酸乙酯， CCl_4 ， HCl ， CCl_3COOH 及其他含氯化合物的調聚產物經磺化後，其水溶液顯示很强的漂白作用，並可製備白鉻皮革以及做為分散劑，表面活性劑，染料及塗料的合成中間體^[22]。

苯乙烯與氯仿的調聚產物或其加工產物，可以做為表面活性劑，消毒劑，漆料以及塗料的成分^[21]。苯乙烯與氯代醛的調聚產物水解及氧化後，可做為表面活性劑^[14]。

由乙烯與四氯化碳的調聚反應所得到的 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四氯代烷，可以製備硫代二元酸^[74, 86]，二元酸^[75, 80]，高級 ω -氨基酸^[74]。特別是由 1, 1, 1, 7-四氯代戊烷及 1, 1, 1, 9-四氯代壬烷經過 ω -氨基庚酸及 ω -氨基壬酸^[74, 87]，可以得到新型的被稱為埃南特(энанти)及匹拉貢(пеларгон)的聚酰胺纖維^[87, 88]。

由烯類與 SO_2 ^[102] 可得到樹脂狀物。具有氟氫基磷酸酯結構的 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ ，可做為增塑劑，油類添加劑，憎水劑，紡織品的防燃物及抗氧化劑^[103]。

由烯類與 SiCl_4 得到蠟狀的聚合物。這些產物用做塗料，潤滑油的改良劑。

以上所舉的調聚反應產物應用範圍的簡短目錄，說明了它們在各種工業部門中是具有何等的價值。

(文獻從略，讀者如有需用，請參看原雜誌)

[張俊逸譯自 Химическая наука и Промышленность. 2, 2—12(1957)]