HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オレフィン重合体のオゾン酸化による構造の推定
Author(s)	大塚, 博; 青村, 和夫; 田中, 俊
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 27-39
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40612
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_27-40.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

オレフィン重合体のオゾン酸化による構造の推定

大塚　博
青村和夫
田中　俊

(昭和32年9月30日 受理)

Studies on the Oxidation of Olefin Polymers with Ozone

Hiroshi Ohtsuka
Kazuo Aomura
Takashi Tanaka

Abstract

Ozone exerts an special action on the double bond of olefins to form ozonides. And the ozonides decompose into fragments having the terminal groups of —CHO or =CO at the point of the double bond belonging to mother olefins. Hence it has been widely used as a reagent for determining the structure of organic compounds.

Concerning to the mechanism of olefin polymerization, the theory of Whitomore's carbonium ion mechanism is widely accepted. And, for the presumption of the structure of olefin polymers, the Wachter's theory is quite applicable in many cases.

Following these two theories, the both dimers of 5-methylheptene-3 and 3, 4-dimethylhexene-2 are primarily formed from the combination of two butene isomers in the presence of acid catalysts under mild reaction conditions.

In the present study, normal butene (the mixtures of butene-1 and butene-2) produced by dehydration of normal butanol was polymerized in the presence of the solid phosphoric acid catalyst. The polymerization conditions were so selected that the true polymerization would occur as exclusively as possible. The produced polymer oil was fractionated and the fraction of 110–117°C was separated as the sample of normal butene dimer.

The ozonized oxygen containing 7–8 vol. % of ozone was introduced to the reactor at a flow rate of 300 ℓ/hr after washing and drying with 5% solution of caustic soda and conc. sulfuric acid. Glacial acetic acid containing 1% of acetic anhydride was employed as the solvent of the olefin. The reactor was cooled during the ozonization reaction.

The ozonide produced in this manner was immediately decomposed by water in a four-necked flask equipped with an agitator, an inlet of nitrogen gas, an inlet of liquid, and a reflux condenser. The oily matter obtained in this way was fractionated into

several portions after drying, and their refractive indices were observed and melting points of their derivatives were investigated.

Judging from the data obtained above, one could confirm that the decomposition product was mainly consisted of propion aldehyde, 2-methyl-1-butanal and 3-methyl-2-pentanone. And the volatile matter obtained from the top of reflux condenser was assured to be acetaldehyde.

These four compounds must certainly be formed by the decomposition of 5-methyl-heptene-3 and 3, 4-dimethylhexene-2. The approximate mole ratio of these decomposed compounds being 1 : 1 : 3 : 3, the ratio of 5-methylheptene-3 to 3, 4-dimethylhexene-2 in the butene dimer (b.p.=110—117°C) is 1 : 3.

(Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

目 次

I. 緒 言 …… 28
II. オゾン酸化及びオゾニドの分解とその反応機構 …… 29
III. オゾン発生装置及び実験方法 …… 30
1. 原 料 …… 30
2. 放電管及びオゾン発生条件 …… 31
3. オゾンの定量法 …… 32
IV. 実験試料の調製 …… 32
V. C_8-オレフィンのオゾン酸化及びそのオゾニドの分解実験 …… 33
1. C_8-オレフィンのオゾン酸化 …… 33
2. オゾニドの分解 …… 33
3. 分解生成物の分析及び確認 …… 34
VI. 生成重合油の化学構造及び生成機構の推論 …… 35
VII. 総括及び結論 …… 39

I. 緒 言

オレフィンの如き不飽和炭化水素の酸化反応には2種の型があり，その1つはオゾンのような親電子的試薬により2重結合が直接酸化される型で，他の1つは2重結合に隣接しているメチレン基が分子状酸素等により間接的に酸化されるものである。2重結合，3重結合がオゾンにより直接酸化される事は可成以前より知られており，これは有機化合物の構造決定* 或いは合成の手段に利用されてきている。斯くの如く，此の分野に於ける応用は相当行われているにも拘らず，オゾン酸化の機構が稍明白になつたのは最近の事であり，又，オゾンを化学工業に広く使用するようになつたのは1950年以降である。

従来よりオゾンは有機化合物に対しては普通の酸化剤の如く作用するが，特に不飽和化合物に対しては所謂オゾニドを生成するものと考えられ，而も此のオゾニドは分解しても再び元

* 2重結合の位置の決定，シス，トランスのオゾンの附加反応速度による立体異性の構造決定，エノール構造の研究等。

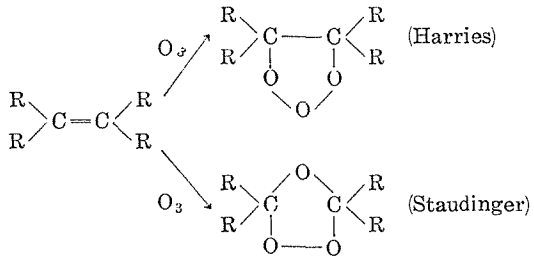
の不飽和化合物とオゾンに戻る事なく，その2重結合の部分で開裂を起こし，夫々の末端がアルデヒド，カルボキシル又はケトン基である化合物を生ずるのが特徴であると考えられてきた。オゾンと多数の不飽和化合物との反応を行つて，その性質の究明によりオゾニドがオゾンと不飽和化合物との附加化合物であると推定したのは Harries[1] であるがその後，Staudinger, Rieche 等により研究が進められ，近年にいたり Criegee[2] によりオゾン酸化の機構は着々と明らかにされつつある。

本研究はブテン-1，ブテン-2 混合物（イソブテンは除去してある）の重合反応により生成する重合体のオゾン分解生成物の分析を行い，この分析結果に基ずいて重合体成分炭化水素の組成並びに構造を推定すると共にオレフィンの重合反応機構に対する検討を行つたものである。

II. オゾン酸化及びオゾニドの分解とその反応機構

オゾンがオレフィンの如き不飽和化合物に作用すると一般に2重結合の炭素原子間に附加してオゾニドが生成するが，此のオゾニドの生成は元の不飽和化合物の構造により当然難易がある。即ち，脂肪族の不飽和化合物は最もオゾニドを生成し易いが，ジェン等の共軛2重結合は一方しか酸化されず，又，芳香族の場合にはオゾニドは概して生成し難い。又生成したオゾニドの安定度も矢張り元の不飽和化合物の構造により種々異つている。

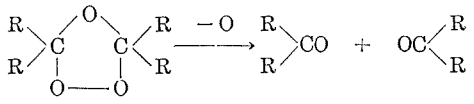
オゾニドは元来不飽和化合物とオゾンが附加したものであるが初めは Harries（前述）の構造式をもつものと考えられたがその後は Staudinger[3] の構造式で表される単一成分の化合物と考えられている。



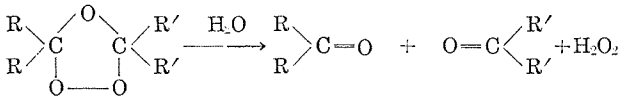
Harries の式はオゾニドが分解した場合に，極めて少数の例外を除いては，殆んど元の不飽和化合物又は相当するグリコールが得られないで，常に2重結合の炭素—炭素結合が切れて末端が酸素を含むアルデヒド，ケトン等を生ずるという実験事実より適当とは考えられなくなつた。

Staudinger の考えたオゾニドはこれを分解する事により次式の如く

1) Harries, C.: Ber., 37, 839 (1904).
2) Criegee, R., Kerckow, A., Zinke, H.: Ber., 88, 1875 (1955).
3) Staudinger, H.: Ber., 58, 1088 (1925).



アルデヒド又はケトンの生成する事が容易に説明出来るのみならず，その後 Rieche[4] の数多くの実験によつても立証されている。又，最近，Criegee[5] 等により更に研究が進められ，従来の考え方では説明し難かつた現象も容易に説明されている。オゾン酸化により生成したオゾニドの分解には水を主として，その他無水アルコール，氷酢酸等が用いられてきたが，HX 型の溶媒を使用した場合には HX-附加化合物を生成するという報告[5] があるので注意を要する。Greenwood[6] はオゾニドの分解の溶媒に就いて詳細な研究を行い，水，酢酸，四塩化炭素，塩化エチル等を推奨している。此の場合にオゾニドは次式の如く水によつてカルボニル化合物と過酸化水素を生ずるが



此の際に副生する過酸化水素によりアルデヒドが酸化されてカルボン酸になるために第1次生成物の分離定量が不正確になる事がある。それでこの過酸化水素の副反応を防ぐために適当な還元剤或いは酸化剤を加えてやる必要がある。オゾニドの還元分解の場合には水で分解する場合と同じようにアルデヒド，ケトンを生成するが，酸化分解は還元分解程反応が円滑でなく，種々の異状分解の起こる事が報告されている。これらの原因に就いては現在も尚 Criegee 等により研究中であり，近い将来に解決されるものと期待されるが，本研究を行うに当つては後述の如く異状分解は殆んど生起しない条件で成るべく速かに反応を行わしめる故此の事に関しては深くは追求しない。

III. オゾン発生装置及び実験方法

1. 原　　料

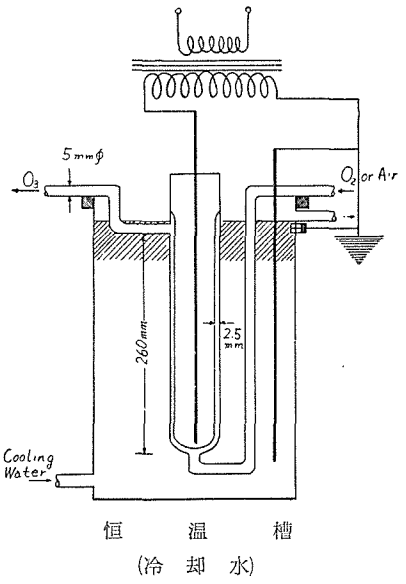
化学反応に使用されるオゾンは現在では殆んど無声放電によつて作られている。即ち，此の方法では酸素又は空気を無声放電管中に導入して酸素の1部をオゾンとするわけで生成したオゾンは直ちにオゾン酸化用反応器に導き目的の物質に作用させる。原料ガスとして空気を使用する場合と酸素を使用する場合とがあり各々一長一短がある。空気を使用する場合には副生する窒素の酸化物をアルカリ洗浄で除くため，此のためにも脱湿装置が必要であり，又放電管に入る前の空気中の水分も 1 g/m³ 以下にする必要がある。補給と爆発に関しては心配がない

4) Rieche, A.: Ber., **65**, 1274 (1932).
5) 前出，その他多数の報告あり。
6) Greenwood, F. L.: J. Org. Chem., **10**, 414 (1945).

のが利点であるので工業的規模の実験には適している。酸素を使用した場合にはオゾン発生率は当然大きくオゾン発生に関する限りは有利であるので本実験のオゾン発生用原料気体には液体空気の分留による酸素を使用した（電解酸素は水素が少量存在するので不可）。

2. 放電管及びオゾン発生条件

右図に示す様な2重ガラス管同心円筒型のベルテロー管10個を並列に恒温槽中に吊したものを使用した。ガラスは誘電率の成るべく大きい軟質ガラスが最も良い。但し，軟質ガラスは耐電圧（高電圧による破損の程度）が最も小さいので取扱いに注意を要する。又，ガラスの肉厚即ち誘電体の厚さはオゾンの発生量と逆比例するのであるが薄すぎると機械的強度が小になり，耐電圧も下がる故1.5 mm位の厚さのものを使用した。放電空間距離（2重管壁間隙）は気体の種類，温度，圧力及び加える電圧により定まるがオゾンの場合にはギャップ1 mmについて2,000 Vより放電を開始し，放電開始時の電圧の2倍の電圧で放電させるのが最も能率が良い。それ故，最高電圧を12,000 Vに押えると，ギャップは2～3 mmが適当という事になり本器は略2.5 mmである。



水槽中及び管内の水は硫酸により僅かに酸性にし，管内外の液中に挿入した銅線に高圧交流を通して2重管内の酸素に放電を行わしめる。高電圧の発生には市販のネオントランス（350 VA，2次電圧12,000 V）を使用し，スライダックで1次電圧を加減して放電管にかかる電圧を調節する。

ボンベより減圧弁により所用の流速に調節された酸素は2個の濃硫酸洗気瓶を通す事により完全に乾燥される。此の場合に硫酸の飛沫が放電管に入らないように注意しなければならない。電圧は本装置では11,000 Vを使用し，酸素流量は300 ℓ/hrとした。

又，放電管の温度はオゾンの発生量と密接な関係にあり，放電管の温度は低い程良い。即ち，放電管に入る電気エネルギーの中，オゾン生成に用いられるのはその極く一部で，外の大部分は熱になるものと考えられる。従つて冷却が必要であり，此の場合，内管は高電圧側故冷却は行わず管の外側を冷却した。

発生したオゾンは5% 苛性ソーダ水溶液及び濃硫酸により洗浄，乾燥し，毛管流量計で流速を測定された後反応器に導入される。

3. オゾンの定量法

酸素中のオゾン定量法には種々の方法があり，オゾン濃度，混在する他のガスの成分，必要なる精度等により適当な方法を選ぶべきであるが本報告に於いては Schönbein のオゾンによつて沃化カリより遊離した沃度をチオ硫酸ソーダで滴定する方法を用いた。

即ち両端にコックを有する内容 300～400 cc のガラス球の容積を正確に定めておき，此の球に蒸溜水を充たし，オゾン発生器のガラス誘導端につなぎ，オゾン発生器からのガスと水を置換する事により試料ガスをガラス球中に採取する。次に 2 規定の沃化カリ水溶液 20～30 cc を球中に圧入し，球を強く振盪する。約 30 分後球内の液を三角フラスコに集め，更に新しい沃化カリ水溶液で球内を良く洗つた液も合し，稀硫酸で酸性として遊離してくる沃度を 1/10 規定のチオ硫酸ソーダで滴定する。

前記条件でベルテロー管 10 個並列に通した後のガスは 7.2 Vol % のオゾンを含む。

IV. 実験試料の調製

市販の *n*-ブタノールを稀硫酸，次いで酸性亜硫酸ソーダ溶液で洗滌してアルデヒド，ケトン類を除き，又エステルの混在する惧れがあるので 10～20% 苛性ソーダ溶液少量を加え，還流冷却器を附して煮沸する。次に水又は稀硫酸で洗滌後，酸化バリウムを用いて乾燥し，精留して 117.5～118°C のものを採取し精製 *n*-ブタノールとする。その物理恒数は次の如くである。

沸　　点：117.5～118°C
比　　重：$d_4^{15}=0.8134$
屈 折 率：$n_D^{20}=1.3971$

精製 *n*-ブタノールをベントナイト脱水触媒 100 cc を充填した固定触媒式脱水装置により常法に従つて脱水する。反応温度 400°C，液空間速度 0.2 で，此の場合少量異性化されて副生する *i*-ブテンは 65% 硫酸で振盪する事により完全に除く。従つて得られたオレフィンガスはブテン-1，ブテン-2 の混合物である。これを固体燐酸触媒 100 cc を充填した常圧重合装置に導入して重合反応を行わしめる。使用せる反応条件はガス空間速度 40，反応温度 200°C で生成重合油は芒硝で脱水後精留を行い，沸点範囲 110～117°C の留分を採取する。その物理恒数は次の如くである。

比　　重：$d_4^{20}=0.7231$
屈 折 率：$n_D^{20}=1.4128$
沃 素 価：I.V.＝221.5

V. C_8-オレフィンのオゾン酸化及びそのオゾニドの分解実験

1. C_8-オレフィンのオゾン酸化

洗浄，乾燥されたオゾンは内容 200 cc の試験管状容器に導入される。2 重結合に対するオゾンの吸収は一般に反応の末期を除いては非常に良いので，オゾンの吸収そのものに対して装置的に特に考慮する事はない。ただ 1 mole 当り 100 kcal 程度の発熱を伴うため冷却を充分に行う事と生成したオゾニドは非常に粘稠な油状物質の事が多く，従つてオゾン酸化が進むにつれてオゾンの吸収が悪くなるので適当な耐オゾン性の溶剤を加えて粘度を下げ吸収を良くするようにしなければならない。又，生成したオゾニドは不安定なものが多く，時間が経過すれば多少異状分解を起こす事もありうるので，成るべく低温で短時間にオゾン酸化を了え，生成したオゾニドは直ちに分解する事が望ましい。

溶剤としては 1% の無水酢酸を含む氷酢酸 100 cc を用い，これに上記 C_8-オレフィン 58 g を溶かし，−10°C に冷却してオゾン酸化を行う。反応は略定量的に進行し，反応器を出るガスのオゾン臭により反応の完結を判別し得る。生成したオゾニドは上記氷酢酸溶液に沃化ナトリウムを加え遊離する沃素をチオ硫酸ソーダで滴定してもよいが，此の場合にはオゾニド ($C_8H_{16}O_3$) は氷酢酸溶液の非酸性部の殆んど大部分を占めると考えられるので酸性部を滴定する事によつても収率を定め得る。本実験では数回行つた実験に就いて略一致した値が得られ，理論値の 87.4% であつた。

2. オゾニドの分解

上述の滴定結果より算出した氷酢酸量と略同量の水を溶液に加え，直ちに攪拌機，滴下装置，窒素ガス導入口，還流冷却器を有する内容積 500 cc の 4 ツ口フラスコに移す。還流冷却器はその水量と水温を加減する事により還流率を調節し，此の冷却器の上部に更に効率の良い冷却器を付けて凝縮物を氷冷下のエーテル中に集める。約 20 g の亜鉛末と痕跡量の硝酸銀及びハイドロキノンを 2 時間で加えて還元分解を行うが，此の反応は相当な熱を発生するので氷冷下はげしく攪拌しながら行う。反応が穏かになつたら冷却を止め，小さな焔で徐々に温め，還流が徐々に起こるようにフラスコを加熱する。此の場合に還流冷却器内の水温を約 50°C に保つと比較的揮発し易いアルデヒド，ケトンは水より先に留出され，酢酸は殆んど留出されない。フラスコ内の溶液が略一定であるように水を加えながら水に不溶性の油状物質が留出されなくなる迄加温攪拌を続ける。此の間ガス導入口より常に窒素を導入し揮発性生成物を追い出しエーテルに吸収させる。此のエーテルは水溶性生成物の抽出に利用する。留出物の油層を分け塩化カルシウムで乾燥し，又，水層より得られた油状分も最初の油分と一しよにする。乾燥後の油分は酢酸を除き，精留により次の如き沸点範囲の留分に分ける。

Fraction	B.P. Range (°C)	Wt. (g)
A	~ 55	5.28
B	56~ 85	0.11
C	86~ 95	9.03
D	96~110	0.02 (trace)
E	111~120	33.5
F	121~130	1.7
G	131~	8.4

3. 分解生成物の分析及び確認

セミカルバジッドは次式の如く大低のアルデヒド及びケトンと反応して容易にその融点が極めて鋭敏な結晶即ちセミカルバゾンを与える。又，種々のフェニルヒドラジンにより生成するフェニルヒドラゾンの分析によつても相当明確に融点及びその量を知り得る。

$$R\cdot CHO + H_2N—CO—NH—NH_2 \longrightarrow R—CH=N—NH—CO—NH_2 + H_2O$$

55°C 迄に留出する留分 A は屈折率 $n_D^{20}=1.3636$ でそのセミカルバゾンの融点は 89°C である。

又，*p*-ニトロフェニルヒドラジンの酢酸溶液を加えて 5 時間静置後洗滌及び乾燥して得られた *p*-ニトロフェニルヒドラゾンの融点は 123°C である。以上の屈折率及び誘導体の融点より留分 A はプロピオンアルデヒド (プロパナール) C_2H_5CHO と認められる。86～95°C の留分 C は融点 121°C のセミカルバゾンを与え，又，2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの 2N-HCl の飽和溶液を加えて得られた 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの融点が 96°C を示す事等より留分 C は 2-メチル-1-ブタナールと考えられる。

111～130°C の留分 E 及び留分 F を合したものを水及び炭酸ソーダ溶液で洗滌して酢酸を除き，塩化カルシウム及び硫酸ソーダにより乾燥後秤量すると 32.5 g ある。このものは大部分が 116～119°C の沸点範囲で留出し，これより得られるセミカルバゾンは 131°C の融点を示す事より推定して留分 E，F は 3-メチル-2-ペンタノンと考えられる。

又，最初に窒素ガスと共にエーテル中に通じて吸収させた揮発性物質はそのセミカルバゾンの融点が 161°C であり，又，これのフェニルヒドラゾンの融点 99°C，屈折率 $n_D^{20}=1.3822$ よりアセトアルデヒドである事は確実であり，その重量は 13.1 g であつた。

以上，オゾン分解生成物の油分中よりプロピオンアルデヒド，2-メチル-1-ブタナール，3-メチル-2-ペンタノン，水溶液及びエーテル中よりアセトアルデヒド及びプロピオンアルデヒド (1.07 g) が検出定量されたわけで，これらの生成経路更に重合反応による生成重合油の化学構造等に就いては次節に於いて考察を行う。

VI. 生成重合油の化学構造及び生成機構の推論

酸性触媒によるオレフィンの重合反応機構は現在では一般に Whitmore のカルボニウムイオン機構説が支持されている[7]。此の説によると触媒はプロトン供与体としての作用をなしオレフィンの2重結合の炭素の中の電気陰性度の高い方の炭素原子が先ずこのプロトンと結合して所謂カルボニウムイオンを生成し，このカルボニウムイオンとオレフィン分子とが附加して分子量の大きいカルボニウムイオンとなり，このカルボニウムイオンは触媒にプロトンを返してオレフィン重合体となるわけである。此のカルボニウムイオン機構説は重合反応のみならず，その後石油の接触分解反応等に対しても Thomas[8], Greensfelder[9], Hansford[10] その他の研究者によつて支持されている。

今，ブテンの重合の場合に就いてみるとブテンにプロトンが附加されるとブチルカルボニウムイオンになる。此の場合，エチレンのときのみはどちらの炭素原子にプロトンが附加されても問題ではないが一般に R—CH=CH_2 型のオレフィンでは前述の如く R の電気陰性度の大小が問題になるわけで，それにより附加の位置が違い，生成重合体も異るが，一般には次の如くになる。

$$R\text{—}\overset{(+)\curvearrowright(-)}{CH}\text{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} R\text{—}\underset{+}{CH}\text{—}CH_3$$

又，プロトン型の触媒の存在の下ではオレフィンの2重結合の位置が移動する事が考えられるが，例えばブテン-1は次の如くしてブテン-2に変化する可能性が大きい。

$$\underset{\text{Butene-1}}{\overset{(-)\curvearrowleft(+)}{H_2C}\text{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_3} + H^+ \longrightarrow CH_3\text{—}\underset{+}{CH}\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Butene-2}}{CH_3\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CH_3} + H^+$$

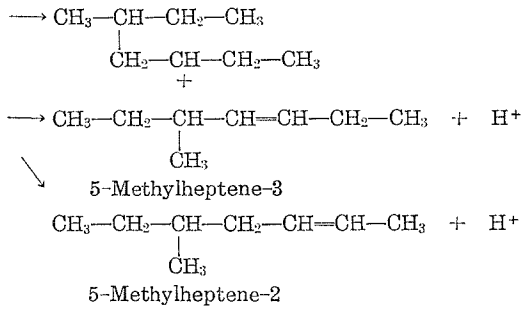
従つて，酸性触媒の存在でブチルアルコールの脱水反応により生成した *n*-ブテン中には当然ブテン-2の方がブテン-1よりも多量に存在するであろう事が予想されるわけである。

此のカルボニウムイオン機構により例えばブテン-1とブテン-1が真重合反応 (True polymerization) のみを起こす如き軽度の重合条件により成るべく2重合反応を行わせた場合には

$$\underset{\text{Butene-1}}{\overset{(-)\curvearrowleft(+)}{H_2C}\text{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_3} + H^+ \longrightarrow CH_3\text{—}\underset{+}{CH}\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

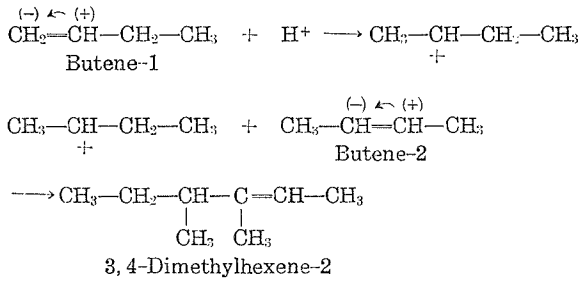
$$CH_3\text{—}\underset{+}{CH}\text{—}CH_2\text{—}CH_3 + \underset{\text{Butene-1}}{\overset{(-)\curvearrowleft(+)}{H_2C}\text{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_3}$$

7) Whitmore: Ind. Eng. Chem., **26**, 94 (1934).
8) Thomas: Ind. Eng. Chem., **41**, 2564 (1949).
9) Greensfelder, Voge, Good: ibid. **41**, 2573 (1949).
10) Hansford, Waldo, Drake, Honig: ibid., **44**, 1108 (1952).



の如くになるが，最後のプロトンのとれる位置により2種の異性体が生ずる。触媒にプロトンを返す場合に電子の不足している炭素原子の隣りの2個の炭素原子の中，一方がメチル基であれば，メチル基の水素の方が確にとれ易いが[11]，上記の異性体に於いては此の点に関しては同じである。外の基による安定度からのみみて5-メチルヘプテン-3の方が生成し易いと考えられるが，この事に関しては実験結果より論述する。

又，ブテン-1とブテン-2とでは



此の場合にブテン-1，ブテン-2共に生成するカルボニウムイオンの形が同一故，ブテン-2とブテン-2の場合には上記ブテン-1とブテン-2の場合と同様に3,4-ジメチルヘキセン-2が生成し，ブテン-2とブテン-1の場合には前記ブテン-1とブテン-1の場合と同様に5-メチルヘプテン-3が生成する事になるわけである。

このようにしてWhitmoreの考えによるカルボニウムイオンの存在を想定して反応機構の方から重合生成物を推定する事は真重合の場合でその中でも特に重合が軽度に行われている場合には或る程度可能である。ところが重合条件が苛酷になり，重合反応と共に異性化，縮合環化，脱水素等の諸反応が相伴つて起こり，その結果パラフィン，ポリオレフィン，ナフテン及び芳香族炭化水素等の混合物が生ずる反応（Conjunct polymerizationと呼んでいる）や，又，生成物の2重結合の位置の移動（異性化）後分解し，その結果，単量体の整数倍以外の分子量のオレフィンを生ずる反応（Hetero polymerizationと呼ぶ）が同時に生起するような場合には代表的な生成物に対してのみ帰納的に考察出来るに過ぎない。又，Wachter[12]は1個のオレフィ

11) Whitmore: J.A.C.S., **63**, 2033 (1941); **64**, 2970 (1942).
12) Wachter: Ind. Eng. Chem., **30**, 822 (1938).

ン分子 (Donor) よりの水素原子とアルキル基が他のオレフィン分子 (Acceptor) の 2 重結合を飽和するという重合反応機構説を提唱した。此の場合，2 分子重合の場合には Donor, Acceptor の区別はないが共 2 分子重合の場合には何れが Donor になり，何れが Acceptor になるかが問題である。これの判定は仲々困難な問題であるが多数の実験結果から Wachter は活性の強いオレフィンの方が Acceptor になるという通則を見出し，又，重合異性体の生成に関しても多数の転移通則を提案した。唯，此の場合に反応オレフィン分子特に 2 重結合が触媒により活性化を受けるには違いないが，どのような形で活性化されるかという本質的な問題にはふれていないため重合の反応機構説としては不備である。然し，重合体の構造を推論したり，或いは種々の異性体の生成を説明するには極めて便利であり，種々の場合に適合する事が多いため重合体の化学構造を知るためには不可欠の仮説と考えられる。

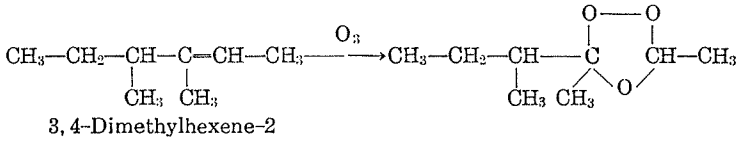
今，此の仮説に従つて *n*-ブテンの 2 種の異性体，即ちブテン-1 とブテン-2 の 4 種の組合わせに就いてその生成物の推論を行うと[13]

	Acceptor	Donor	Produced Dimer
1	Butene-1	+ Butene-1	= 5-Methylheptene-3
2	Butene-2	+ Butene-2	= 3, 4-Dimethylhexene-2
3	Butene-1	+ Butene-2	= 3, 4-Dimethylhexene-2
4	Butene-2	+ Butene-1	= 5-Methylheptene-3

の如くになる。これは Whitmore の機構に従つて推論した場合と良く一致している。

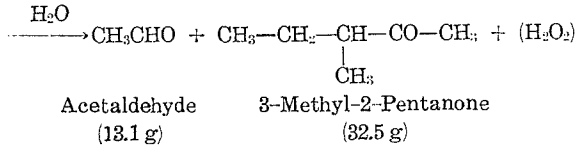
此の場合に酸性触媒の存在に於けるブテン-1 よりブテン-2 への異性化を考えると 1 の反応よりも 2 の反応の方が多いわけであり，従つて 1 と 2 のみを考えた場合の第 1 次重合生成物としては 5-メチルヘプテン-3 よりも 3, 4-ジメチルヘキセン-2 の方が多く生成するものと考えられる。又，3，4 の反応に於いては前述の如く活性の強い方が水素原子の Acceptor になるという説に従うと当然 3 の反応の方が優勢であり，従つて矢張り 3, 4-ジメチルヘキセン-2 の方が多く生成するものと考えられる。

此の 2 種類の C_8-オレフィンが前述したオゾン酸化機構に従つてオゾニドとなり，更にそのオゾニドが分解して生成したカルボニル化合物は種々の方法により確認されたわけである。即ち，

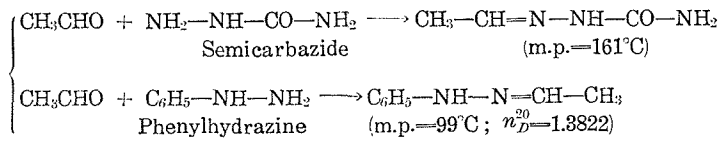


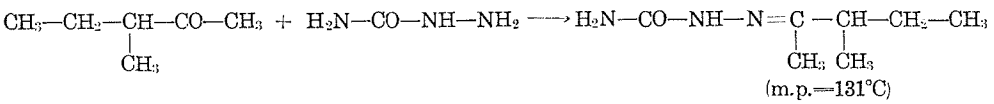
3, 4-Dimethylhexene-2

13) 詳細は，青村和夫： 北大工学部研究報告, No. 8, 288 (1953).

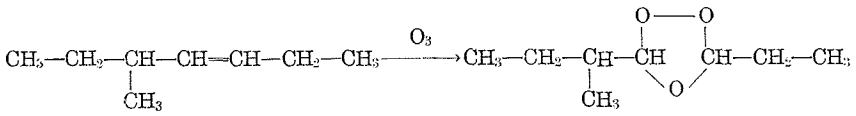


Acetaldehyde (13.1 g) 3-Methyl-2-Pentanone (32.5 g)

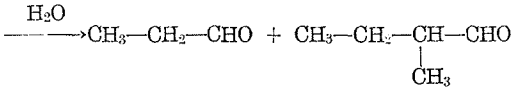




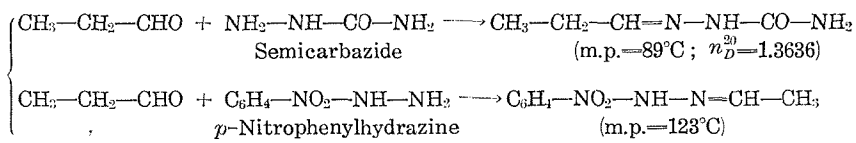
及び

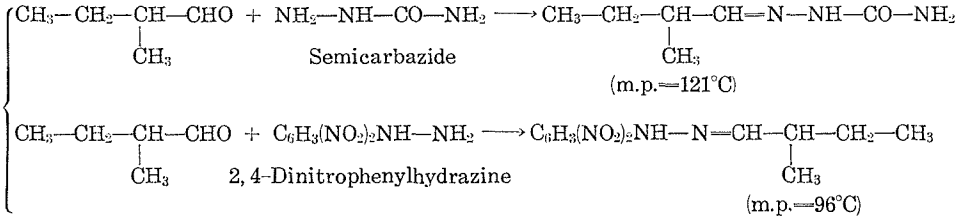


5-Methylheptene-3



Propionaldehyde 2-Methyl-1-Butanal





又，これらのオゾン酸化分解生成物の誘導体を洗浄後，デシケーターで乾燥秤量し，その重量より元の分解生成物の重量及びモル数を計算すると次表の如くになる。

	Decomposition Product	Wt. (g)	M.W.	Mole
1	Acetaldehyde	13.1	44	0.298
2	3-Methyl-2-Pentanone	32.5	100	0.325
3	Propionaldehyde	6.35	58	0.109
4	2-Methyl-1-Butanal	9.03	86	0.105

即ち，前2者は略0.3モル，後2者は略0.1モルでそれらのモル数は略等しく，又，前2者と後2者の比は略3:1である。これらより前2者で1組，後2者で1組の分解生成物と考えられ，前述のオレフィン重合体生成機構及びその重合体の酸化分解機構に基ずいて元のオレフィン重合体を推論するにそれらは3,4-ジメチルヘキセン-2と5-メチルヘプテン-3である事は確実で，その生成量は略3:1である。

VII. 総括及び結論

ベントナイト（シリカーアルミナ系酸性触媒）により*n*-ブタノールを接触的に脱水して製した*n*-ブテン（ブテン-1とブテン-2の混合物）を原料とし，これを固体燐酸触媒により成るべく真重合反応のみが起こり得べき軽度の重合条件を用いて重合生成物を得た。これを精留して110～117°Cの留分をとり，オゾン酸化してオゾニドを得，その分解生成物を種々の方法により分析し，これらは主としてアセトアルデヒド，3-メチル-2-ペンタノン，プロピオンアルデヒド及び2-メチル-1-ブタナールの4種類より成る事を認めた。又，これらのオゾン酸化分解生成物の誘導体を精製後乾燥秤量し，その重量より元の分解生成物の重量及びモル数を算出した処略3:3:1:1であつた。従つて前2者で1組，後2者で1組を成すものと考えられ，前2者は3,4-ジメチルヘキセン-2の分解生成物であり，後2者は5-メチルヘプテン-3の分解生成物である事は確実である。それ故，該留分中には3,4-ジメチルヘキセン-2 (b.p.＝115°C) 及び5-メチルヘプテン-3 (b.p.＝111°C) が3:1の比で存在する事になるわけである。

又，一方に於いてWhitmoreのカルボニウムイオン機構及びWachterの重合生成物推定の通則を適用して行つたブテン-1及びブテン-2の組合せによる第1次生成重合油は3,4-ジメチルヘキセン-2と5-メチルヘプテン-3である。これはWhitmoreの機構及びWachterの通則何れによつても同種の重合生成物が理論的に推定出来る。従つて両氏の説は本研究に於ける如き軽度重合の生成重合油の構造推定に適用して良く適合する事が認められたわけである。又，オレフィンに対する種々の酸化剤の中，特にオゾンによる酸化は前述の如く2重結合の所で分裂して夫々のカルボニル化合物を与える事も確実である。

重合条件が更に可酷となれば真重合の外にコンジャンクト重合及びヘテロ重合も同時に生起し単量体の整数倍以外の種々の炭化水素の生ずる事も認められているが，これ等に就いて更に前述の機構を進展させると共に本実験の如き生成物推定の方法を併用する事により真重合以外の諸反応の起こる経移も相当程度に解明し得るものと思う。この場合に成分確認に先だつて最も重要な事は生成重合油の精留分離である事は論を俟たないが，その後に本報に於いて報告した如き操作方法により生成物の分離定量を行えば良いわけである。

本論文は次の“C_8-オレフィンの酸化に関する研究”の中の1部を成すものでる。

I　オゾンによる酸化（日本化学会第8年会，昭和30年4月）.

II　過マンガン酸カリによる酸化（日本化学会常会，昭和31年2月）.

III　クロム酸による酸化（日本化学会第9年会，昭和31年4月）.