硫黄同位体交換反応を利用した O,O -ジイソ ブチルジチオ $[^{35}\text{S}]$ リン酸亜鉛の合成

岡 部 平 八 郎・高 田 寛

東京工業大学 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Synthesis of Zinc O,O -diisobutyldithio $[^{35}\text{S}]$ phosphate, Using an Exchange Reaction of Elemental Sulfur $[^{35}\text{S}]$

Heihachiro OKABE and Yutaka TAKADA

Tokyo Institute of Technology (12-1, Ookayama, 2-Chome, Meguro-ku, Tokyo)

Synthesis of zinc O,O -diisobutyldithio $[^{35}\text{S}]$ phosphate (ZDDP $[^{35}\text{S}]$) was successfully carried out, using an exchange reaction between ammonium salt of O,O -diisobutyl-dithiophosphoric acid and elementary sulfur $[^{35}\text{S}]$. The experimental technique and apparatus in this method are much simpler, therefore much safer, than the ordinary synthetic method where $\text{P}_2^{35}\text{S}_5$ is used. The ZDDP $[^{35}\text{S}]$ obtained was both chemically and radiochemically pure. The specific activity of the sulfur in ZDDP $[^{35}\text{S}]$ was 20.6% of that of the elementary sulfur $[^{35}\text{S}]$ used. According to this synthetic method, a satisfactorily high specific activity of ZDDP $[^{35}\text{S}]$, can be easily obtained.

1 緒 言

エンジン油、クランクケース内の潤滑油等の極圧添加剤として広く用いられているジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) の作用機構研究法の一つにトレーサー法がある。この研究法を利用する場合その道具ともいべき標識 ZDDP を高純度、高収率かつ安全に合成することが重要である。著者らはこれまで ZDDP $[^{32}\text{P}]$ の合成を行った¹⁾、が新たに同位体交換反応を利用して ZDDP $[^{35}\text{S}]$ の合成を行った。

ZDDP $[^{35}\text{S}]$ は Loeser ら²⁾ が摩擦実験に用いているが合成法は $\text{P}_2^{35}\text{S}_5$ から出発しているものであり比放射能を高くできるという利点もあるが合成途中で H_2^{35}S が発生し操作上危険が大きく必然的に 1/5 の ^{35}S の損失を伴い同位体収率も良いとはいえない。一般に標識化合物を合成する際高価な放射性同位体を有効かつ安全に使うためには反応経路の最後の方で導入し、操作、装置はなるべく簡単にすることが必要である。その点同位体交換反応による標識化は反応経路の最後の方で放射性同位体を導入できれば同位体収率も向上し、装置、操作の面からも有利となる。著者ら³⁾ は ZDDP と単体硫黄 $[^{35}\text{S}]$ とで同位体交換反応を行っているが交換速度が非常に遅く比放射能は低いことから摩擦実験を行うまでには至っていなかった。そこでジアルキルジチオリン酸塩と単体

硫黄 $[^{35}\text{S}]$ との交換反応を用いて ZDDP $[^{35}\text{S}]$ を合成することを考えた。

Miklukhin ら⁴⁾ はジアルキルジチオリン酸と単体硫黄間では交換が起こらないことを報告しているが著者ら⁵⁾ は条件を変えて検討した結果 n -ブチルジチオリン酸と単体硫黄との間で交換が起きていることを確認し、その交換機構の速度論的解析を試みている。しかし ZDDP $[^{35}\text{S}]$ は合成していない。本研究においては摩擦実験に使える程度の比放射能の高い ZDDP $[^{35}\text{S}]$ を高純度、高収率かつ安全に合成することを目的とし、結晶性 ZDDP を得るためアルキル基をイソブチル基に変え、ジイソブチルジチオリン酸アンモニウム (ADDP) と単体硫黄 $[^{35}\text{S}]$ の間で交換反応を行い ZnSO_4 から ZDDP $[^{35}\text{S}]$ を合成した。

2 実験及び結果

2.1 理論

同位体交換反応の理論的解析は McKay⁶⁾ によってなされているがその基本式から本研究における交換速度式を導いてみる。

ADDP はその構造式上 2 つの硫黄原子をもつため (1) 2 つの硫黄原子が等価に交換する場合、(2) 選択的に交換が進む場合、(3) 異なる交換速度をもつ場合が考えられるが、ジイソブチルジチオリン酸ナトリウムの硫黄原

子のうちどちらか一方が強く標識されている場合、加熱あるいは極性溶媒中でその放射能の平均化が起こるといふ著者ら⁷⁾の結果から考えて (1) の場合の交換速度式を導入した。

まず系中に存在する ADDP 及び単体硫黄の全濃度を、それぞれ a, b (M), ADDP [^{35}S] 及び単体硫黄 [^{35}S] の濃度をそれぞれ x, y (M) とする。 $a \gg x, b \gg y$ である。交換速度を r ($\text{M} \cdot \text{h}^{-1}$) とすると、ADDP [^{35}S] の時間的变化は次のようになる。

$$\frac{dx}{dt} = r \left(\frac{a-x}{a} \right) \left(\frac{y}{8b} \right) - r \left(\frac{x}{2a} \right) \left(\frac{b-y}{b} \right)$$

$$= -\frac{r}{8ab} (ay - 4bx) \dots\dots\dots (1)$$

これを解くと次式が得られる。

$$rt = -\frac{8ab}{a+4b} \ln(1-F) \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 F は交換率である。

式 (2) からわかるように $\ln(1-F)$ と t のグラフ (McKay プロット) の直線の傾きから r の値が算出できる。

ADDP [^{35}S] の計数値 C_a (cpm), 交換前の単体硫黄 [^{35}S] の計数値を C_{bo} (cpm) とすると、 F は次式によって算出できる。

$$F = \frac{a+4b}{4b} \cdot \frac{C_a}{C_{bo}} \dots\dots\dots (3)$$

本研究においては上記のように等価に交換する場合の速度式を導入した。また、選択的に交換する場合の速度式は次のようになり、実際には本研究に用いた濃度では、両者の間にほとんど差のないことがわかる。

$$rt = -\frac{8ab}{a+8b} \ln(1-F)$$

$$F = \frac{a+8b}{4b} \cdot \frac{C_a}{C_{bo}}$$

2.2 放射能測定

放射能測定は常法に従い⁸⁾ 試料を硝酸分解した後 BaCl_2 で硫酸バリウムとし無限厚み試料を作製して端窓型 GM 計数管で測定した。計数値は自然計数、減衰による補正及び厚みによる補正をして交換率算出に用いた。

2.3 同位体交換反応

丸底フラスコに冷却器をつけて単体硫黄 [^{35}S] (約 200 $\mu\text{Ci/g-S}$) 精製 ADDP (mp 139~141°C) キシレン-クロロベンゼン (2:3) 混合溶媒を入れ恒温油そう中 115°C で交換を行った。上部には酢酸鉛を入れたガラス管を取り付けた。適当な時間で内容物を採取しベンゼンを加えることにより再結晶を行い精製 ADDP [^{35}S] を得た。生成物の計数値はベンゼンによる再結晶を繰り返してもほとんど変化せず原料の単体硫黄 [^{35}S] による汚染はないことが確認された。

Fig.-1 は ADDP 濃度を一定とし単体硫黄濃度依存

Fig.-1 Effect of concentration of elementary sulfur on the exchange reaction.

Table-1 Rates of the exchange reaction, When the concentration of ADDP is constant (1.93 M).

S_8 (M)	r ($\text{M} \cdot \text{h}^{-1}$)
0.05	14.1×10^{-8}
0.10	16.1 "
0.19	19.2 "

Fig.-2 Effect of the concentration of ADDP on the exchange reaction.

Table-2 Rates of the exchange reaction, when the concentration of elementary sulfur is constant (0.10 M).

ADDP (M)	r ($\text{M} \cdot \text{h}^{-1}$)
0.50	2.57×10^{-8}
1.00	10.2 "
1.93	16.1 "

性をプロットした結果である。Fig.-1 からわかるようにプロットは直線となり原点を通ることから同位体交換反応は問題なく進んでいることがわかる。また Table-1 は直線の傾きから算出した交換速度である。同様にして単体硫黄濃度一定として ADDP 濃度依存性を調べた結果が Fig.-2 に示してある。やはりプロットは原点を通る直線となった。

2.4 ZDDP [^{35}S] の合成

ZDDP [^{35}S] の合成は Nystrach らの方法⁹⁾に従い、まずイソブタノールに P_2S_5 を反応させジイソブチルジチオリン酸をつくり、アンモニアガスで中和させ、ADDP とした。次に ADDP と単体硫黄 [^{35}S] の間で硫黄

同位体交換反応を行い、ADDP [^{35}S] とし、 ZnSO_4 により目的の ZDDP [^{35}S] を生成させた。

まずキシレン-クロロベンゼン (2:3) 混合溶媒 6.7 ml, 精製 ADDP 3.33 g (1.93 M) 及び単体硫黄 [^{35}S] 0.325 g (0.190 M, 約 200 $\mu\text{Ci/g-S}$, $C_{b0}=10420$ cpm) を冷却器のついた 50 ml なす型フラスコに入れ恒温油そう中, 115°C で加熱し交換反応を行った。70 h 後ベンゼン 10 ml を加え再結晶を行い得られた結晶をベンゼンで充分洗浄し乾燥した。次に ADDP [^{35}S] を水 10 ml に溶解させ 0.55 M ZnSO_4 18.9 ml (2 倍 mol) を滴下し水に不溶の ZDDP [^{35}S] を生成させた。これを濾過により分離し水で洗浄し目的物とした。ADDP [^{35}S] と ZDDP [^{35}S] の間の計数値の変化はほとんどなかった。収量 2.47 g, 収率 ADDP から計算して 74.2%, mp $107\sim 108.5^\circ\text{C}$ (文献値¹⁰⁾ 107°C)。同位体収率使用した単体硫黄 [^{35}S] の全放射能から計算して 36.6%, 交換率 $C_a=2144$ cpm より $F=0.728$ 。

また得られた ZDDP [^{35}S] をシリカゲルの薄層 (Eastman Kodak 社製) に展開し、X線フィルムに露出させることによりオートラジオグラフを作製した。村田ら¹¹⁾の方法を用いてアセトン-シクロヘキサン-ベンゼン-ジエチルアミン (50:34:17:2) 混合溶媒で展開させたオートラジオグラフでは ZDDP [^{35}S] のみが現れた。溶媒をシクロヘキサンにしたところ生成物は原点に現れた。同溶媒では単体硫黄は最上端まで上がることから単体硫黄 [^{35}S] による汚染はなく、また用いた薄層を塩化パラジウムで発色させたところ、オートラジオグラフと同様な結果になったので生成物は化学的にも放射化学的にも純粋であることが確認された。

3 考 察

本研究で用いた同位体交換反応は反応経路の最後の方で放射性同位体を導入するので装置、操作が簡単になった。また単体硫黄 [^{35}S] は $\text{P}_2^{35}\text{S}_5$ に比べ安価であり、反応終了後、比放射能は低下するものの回収可能であることも一つの特徴である。しかし一番の重要な点はこの方法における生成物の比放射能をいかに高くするかという点である。

交換速度 R を大きくするという点から考えると Table-1 及び 2 からわかるとおり ADDP 濃度 a , 単体

硫黄濃度 b とともに大きい方がよいが、比放射能は式 (3) より

$$C_a = \frac{4b}{a+4b} \times F \times C_{b0}$$

と表され、 F , C_{b0} を大きくするのは当然であるが、濃度の面から考えると a をなるべく小さく b を大きくする方が有利である。しかし Table-2 から a をあまり小さくすると交換速度は小さくなり、結果的に F を 1 に近づけるためには交換期間が長くなる。本研究での交換時間ではそれほど影響はないが、あまり長くなると内容物に変質する可能性があり得策とはいえない。交換温度の高低という点から考えると高い方が有利であるが単体硫黄の mp は 119°C でそれ以上に上げると単体硫黄の蒸発が考えられ同位体交換反応が正常な状態で進まなくなってしまう。

本研究では $a=1.93$ M, $b=0.190$ M, 115°C , 70 h 加熱の条件で $C_{b0}=10420$ cpm に対し $C_a=2144$ cpm の ZDDP [^{35}S] が得られている。よって比放射能は 20.6% に低下しているわけであるがこの値は摩擦実験に使える程度 (著者らは少なくとも 1 mCi/g-S 以上のものを必要としている。) の比放射能をもつ ZDDP [^{35}S] を合成するには充分である。

この値はさらに濃度、交換時間の検討、またさらには交換機構の解明と相まって溶媒、アルキル基の形、塩の種類等の最適条件の設定により向上すると思われる。

(昭和 53 年 1 月 28 日受理)

文 献

- 1) 岡部平八郎, 高田 寛, 油化学, **27**, 44 (1978)
- 2) E.H. Loser, R.C. Wiquist, S.B. Twiss, *Trans. ASLE*, **2**, 199 (1959)
- 3) 未発表
- 4) G.P. Miklukhin *et al.*, *Proc. Acad. Sci. USSR*, **106**, 109 (1956)
- 5) 岡部平八郎, 渡辺文武, 第 12 回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p. 51 (1975)
- 6) H.A.C. McKay, *Nature*, **142**, 997 (1938)
- 7) 岡部平八郎, 堀田多可士, 油化学, **25**, 227 (1976)
- 8) 日本化学会編実験化学講座, 13, 丸善 (1957) p. 120
- 9) V.P. Wystrach, E.O. Hook, G.L.M. Christopher, *J. Org. Chem.*, **21**, 705 (1956)
- 10) H. Luther, S.K. Sinha *Erdöl u Kohle*, **17**, 91 (1964)
- 11) 村田 陟, 奥津雅志, 潤滑, **12**, 286 (1967)