研究ノート

室温における有機いおう化合物の光分解*

村 谷 俊 雄**

Photo-Decomposition of Organic Sulfur Compounds at Room Temperature*

by Toshio Muraya**

Summary : The photo-decomposition of sixteen organic sulfur compounds were examined by the reaction with diphenyl picryl hydrazil (DPPH) at room temperature.

Application of mercury-lamp or natural light to sample sulfur compounds release free radicals. Reaction velocity considerably varies depending upon type of ultraviolet ray applied, and susceptibility to light varies depending upon chemical structure of sulfur compounds, order being identical with each type of ultraviolet ray.

Under these reaction conditions, mercaptanes react most rapidly with DPPH as compared with other sulfur compounds having corresponding side chains. This reaction seems to be of hydrogen abstraction type. Disulfides decomposed more easily than corresponding sulfides.

The effect of hydrocarbon side chains on reactivity of these sulfur compounds was in the following order : naphthyl > phenyl > benzyl, alkyl radicals.

1 緒 言

石油製品が日光にさらされると着色することがあり、この原因としていおう化合物¹⁾や脂肪酸²⁾などがあげられている。

またチウラム化合物³⁾、ザンテート⁴⁾、ジチオカルバメート⁵⁾、フェニル核ないしシクロヘキシル核を持つモノスルフィド⁶⁾および各種ジスルフィド⁷⁾が紫外線により分解され遊離基を生成することはすでにビニルモノマー重合により、光重合触媒や感光性樹脂合成の面から研究され報告されている。

しかし炭化水素側鎖を持つ有機いおう化合物に対する紫外線の影響についてはまだ系統的な研究が見当らない。本報では遊離基捕獲剤法により、これらの有機いおう化合物の室温における光分解性を研究した結果を報告する。

2 試薬および方法

試薬類は遊離基捕獲剤の2,2'-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル(DPPH)、いおう化合物、熱重合触媒および溶剤モノクロロベンゼンともすべて既報⁷⁾のものをを用いた。

水銀灯照射下の実験ではいおう化合物など 2×10^{-5} molを含む液2 mlを清浄にした50 mlのフラスコ(IP-70 レッドウッド粘度測定用受器)にとり、約 -30°C に冷却後DPPH 10^{-6} molを含む液3 mlを加え、さらに溶剤15 mlを加え反応液量を20 mlとした。これに窒素を15 min吹き込んだ後コルクせんをした。反応容器をJIS K 2540(タービン油熱安

定度試験方法)に規定する空気浴に入れ、5 rpmで回転させた。光源にはマツダ理化学用水銀灯SHL-100 UVを使用し空気浴の入口に固定した。光源と反応容器との距離は約20 cmである。なお室内光の入射をさけるため空気浴の全体を暗幕でおおった。反応は室温で3 hr以内行なったが照射開始時の反応液温は約 -10°C であった。

室内光照射下の実験の場合は、いおう化合物 1.67×10^{-5} molとDPPH 10^{-6} molを含むモノクロロベンゼン液13 mlを試験管にとり、窒素吹込みを行わず空気開放のまま室温で反応させた。途中反応液の色を観察しながら実験した11種のいおう化合物の反応率を同時比較するため43 hr^{脚注1)}で反応をやめた。

反応率は反応前後のDPPH濃度を日立EPO-B型光電比色計により530 m μ の吸光度を測定して求めた。

3 実験結果および考察

3.1 水銀灯照射の場合

実験結果はTable 1に示すとおり、いおう化合物はその構造により異なるが、紫外線により分解して遊離基を生成するものがあることがわかった。

テトラフェニルヒドラジンやアゾイソプロピロニトリルは比較的安定であった。

実験した14種のいおう化合物の遊離基生成傾向は2-メルカプトベンゾチアゾールが最も生成しやすく、次いで二硫化ジベンザミドジフェニル>二硫化ジナフチル>二硫化ジベンゾチアゾール>二硫化ジフェニル>ベンジルメルカプタン、硫化テトラ

脚注1) 実験は1961年10月21日(曇りとときどき晴)の16時に開始した。10月22日は晴。10月23日(雨)の11時に停止した。

* 昭和42年8月19日受理(1962年4月日本化学会15年会(京都)で講演)

** 日本石油精製株式会社横浜製油所(横浜市神奈川区子安通3-390) Yokohama Refinery, Nippon Petroleum Refining Co., Ltd. (390-3, Koyasudori, Kanagawa-ku, Yokohama)

Table 1 Photo-Decomposition of Organic Sulfur Compounds by Mercury Lamp Radiation*1-4

Reagents	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (min)	Conc. of DPPH (Absorbance at 530 m μ)	Appearance of Soln.	Unreacted DPPH (%)
Free Radical Scavenger					
DPPH Soln. 5 days after preparation	27	Initial	0.63	Purple	-log T
" 7 days after preparation	27	Initial	0.62	"	0.62=100
" 5 days after preparation	27	180	0.58	"	94
Sulfur Compounds					
Decylcetyl sulfide	27	180	0.58	Purple	94
Dibenzyl sulfide	27	180	0.585	"	94
Diphenyl sulfide	27	180	0.58	"	94
Dicetyl disulfide	27	180	0.59	"	95
Dibenzyl disulfide	27	180	0.575	"	93
Diphenyl disulfide	27	120	0.24	Pale purple	39
2,2'-Dibenzamido diphenyl disulfide	27	90	0.052	Yellow	8
2,2'-Dinaphthyl disulfide	27	90	0.108	"	17
Dibenzothiazyl disulfide	27-29	120	0.14	Pale purple	23
Cetyl mercaptane	27-29	120	0.39	"	63
Benzyl mercaptane	27-29	120	0.36	"	58
2-Mercapto benzothiazole	27	17	0.088	Brown-pink	14
Tetramethyl thiuram sulfide	27-29	120	0.37	Pale purple	60
Tetramethyl thiuram disulfide	27-29	120	0.485	Purple	78
Others					
2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile	27-29	120	0.54	Purple	87
Tetraphenyl hydrazine	27-29	120	0.60	"	97
Alkyl benzenes	27-29	120	0.50	"	81

*1 Mole ratio of initial sulfur compound/DPPH=20

*2 Ultraviolet source: TOSHIBA mercury lamp SHL-100 UV

*3 Distance between lightsource and sample flask=20 cm

*4 Light source fixed and sample flasks rotated at 5 rpm

Table 2 Photo-Decomposition of Organic Sulfur Compounds by Natural Light Radiation*1-2

Reagents	Reaction Time (hr)	Conc. of DPPH (Absorbance at 530 m μ)	Appearance of Soln.	Unreacted DPPH (%)
Free Radical Scavenger				
DPPH Soln., 12 days after preparation	Initial	0.92	Purple	100
" 12 days after preparation	43	0.82	"	89
Sulfur Compounds				
Decyl cetyl sulfide	43	0.83	Purple	90
Dibenzyl sulfide	43	0.78	"	85
Diphenyl sulfide	43	0.85	"	92
Dicetyl disulfide	43	0.85	"	92
Dibenzyl disulfide	43	0.85	"	92
Benzyl phenyl disulfide	43	0.625	Pale purple-pink	68
Diphenyl disulfide	43	0.36	Pale pink-purple	39
2,2'-Dibenzamido diphenyl disulfide	43	0.066	Yellow	7
2,2'-Dinaphthyl disulfide	43	0.112	Pale pink-purple	12
Dibenzothiazyl disulfide	43	0.155	"	17
Tetra ethyl thiuram disulfide	43	0.461	Pale purple-pink	50

*1 Mole ratio of initial sulfur compound/DPPH=16.7

*2 Samples setted on the test tube racks.

メチルチウラム, セチルメルカプタン>二硫化テトラメチルチウラム>二硫化ベンジル, 硫化ジフェニル, 硫化デシルセチル, 硫化ジベンジル, 二硫化ジセチル<モノクロロベンゼンであった。

この実験結果から水銀灯照射下, 室温でメルカプタンは対応する構造の二硫化物および硫化物よりも, また二硫化物は対応

する構造の硫化物よりも DPPH との反応が早いことがわかる。このことは紫外線照射により室温でも DPPH による S-H 結合からの水素引き抜き反応のほうに S-S 結合や C-S 結合の切断に優先して起り, また S-S 結合のほうに C-S 結合よりも紫外線で切断されやすいことを示す。ただしテトラメチルチウラム化合物では硫化物のほうが二硫化物よりも切断されやすい結果を示した。この理由はわからないが大津らも 30°C におけるスチレンの光重合で同じ実験事実³⁾を報告している。

いおう化合物の光分解に対する側鎖の影響は芳香族核を持つもののほうがベンジル基やアルキル基のものよりも, 芳香族核のうちではナフチル基のほうがフェニル基よりも, また電子供給性の *o*-ベンザミド基で置換されたフェニル基のほうがフェニル基よりも光分解されやすい。

3.2 室内光照射の場合

この場合も Table 2 に示す実験結果のとおり, 実験した 11 種のいおう化合物の遊離基生成傾向は前述の水銀灯照射の場合とほぼ同じ順位であった。このことからこの反応には酸素の影響はないこともわかった。

著者の研究目的は石油系軽質潤滑油留分の液相酸化におけるいおう化合物の作用を知ることにあるが, 上述の実験結果からこの種の研究で詳細な議論をするには試料の調製保管, 酸化実験とも光を十分に遮断した実験がなされていなければならないことを示す。しかし従来報告にはこの点に関し詳しい記述がないものが多く, 既報の諸学説はあらためて吟味してみる必要があるものがあると考えらる。

4 総 括

遊離基捕獲剤として DPPH を用い, 室温で水銀灯および室内光照射を行ない, 主として炭化水素側鎖を持つメルカプタン, 硫化物および二硫化物 16 種について光分解性を研究した結果を得た。

(1) 有機いおう化合物は紫外線の影響を受けやすく、光分解して遊離基を生じる。しかしその感受性は構造によりかなり相違がある。

(2) 実験条件下でメルカプタンは対応する側鎖を持つ二硫化物および硫化物よりも DPPH と急速に反応するが、これは光分解ではなく水素引抜き反応によるものと思われる。二硫化物は対応する側鎖の硫化物よりも光分解しやすい。

(3) いおう化合物の光分解性に対する側鎖の影響を比較すると芳香族核を持ついおう化合物はベンジル基やアルキル基のものよりも、またナフチル基や *o*-ベンザミドフェニル基のものはフェニル基のものよりも光分解しやすい。

本研究は新潟製油所で行なわれたものである。

本論文の発表を許可された日本石油株式会社元新潟製油所長塚本市郎氏ならびに御指導いただいた東京工業大学教授桜井俊男博士に厚くお礼申しあげる。

文 献

- 1) Egloff, G. et al., UOP Booklet No. 35.
- 2) 穴沢, 邑上, 市川, 石油誌, 4, (3), 194 (1961).
- 3) 大津, 納谷, 武藤, 今井, 工化, 82, 281 (1959).
- 4) 大河原, 中井, 井本, 工化, 68, 582 (1965).
- 5) 大河原, 山科, 石山, 井本, 工化, 66, 1383 (1963).
- 6) 田村, 角岡, 田中, 村田, 工化, 70, 766 (1967).
- 7) 村谷, 日化第 15 年会講演要旨集, 134 (1962).

国内ニュース

イランから LPG 長期輸入 イランとの貿易協定がこのほど発効、これに基づいてイラン政府がわが国に LPG の買付けを要請しているが、出光興産、伊藤忠商事、丸紅飯田、日商の 4 社は 45 年 10 月から 10 年間にわたって年間合計 24 万 t の LPG 輸入交渉を始めることになった。4 社はこのほど、イラン政府に交渉団の派遣を申し入れたが、イランは LPG の生産余力がきわめて大きく、しかも国際価格よりも安く買える見通しなので、LPG の新しい買付け市場として注目されている。イランはわが国に対して毎年大幅に輸入超過であり、この片貿易を是正するため、わが国に LPG の買付けを強く要請、こんどの貿易協定の調印の際にも、イランが対日輸入制限をしないことを交換条件にして、重ねて LPG の買付けを求めている。わが国業界としても、イランの LPG はかなり安く買えそうだし、クウェート、サウジアラビア、カナダなどこれまでの輸入市場に新たにイランを加えたほうが、今後の各国からの LPG の輸入商談が日本側に有利になるとの考えから、イランの要請に積極的になっている。当面輸入する数量は出光興産年間 8 万 t、伊藤忠、丸紅、日商の 3 商社で 16 万 t、合計年間 24 万 t だが、情勢によっては今後輸入数量をふやす可能性もありイランは大きな買付け市場になろうとしている。イランでは天然ガスは豊富にとれるが、これまでの天然ガスから LPG は生産していない。イラン政府は現在、おもに対日輸出のため、LPG の製造プラントの建設を進めている。ひとつはカーグ島の年産 15 万～16 万 t の設備、もうひとつはバンダールマシュールの年産 60 万 t の設備で、わが国に輸出するのはカーグ島の全製品、残りはバンダールマシュールの設備によるものを考えている。(日本経済 6/27)

いおう、輸出カルテル結成へ 石油業界が建設を進めている重油脱硫装置で生産される回収いおうが出回ることによって、いおうの供給過剰が表面化、このままでは鉱山いおう業界が総くずれにもなりかねない情勢になっているが、通産省

ではこうした事態を切り抜けるため、石油業界、鉱山いおう業界、関係商社でいおうの輸出カルテルを結成、秩序ある形で輸出を増進する方針を固めた。このため通産省ではさきに鉱山いおう業界が日本化学工業品輸出組合（メーカー、商社約 150 社が参加）に加盟したのに続いて、このほど石油連盟にも同輸出組合に参加することを要請した。石油連盟は 19 日、この問題で業界の態度を検討するが業界がまとまって同輸出組合に加盟、輸出カルテルに参加することになる見通しである。石油業界は公害防止のため低いいおう重油を生産しようと、各社いっせいに重油脱硫装置を建設しているが、この装置の副産物としていおうが大量に生産される見通しである。現在、いおうの国内需要は年間 32 万 t 前後で、いまのところ鉱山いおう業界 7 社がこの国内需要にほぼ見合う量を生産している。ところが、石油業界が脱硫装置で生産する回収いおうは今年度は 16 万 t だが、45 年度には 50 万 t を越え、47 年度は国内需要のほぼ 2 倍の 68 万 t にもなる見通しである。このままでは鉱山いおう業界が大きな打撃を受けることは避けられず、すでに、脱硫装置の操業第 1 号の出光興産が昨年 12 月に回収いおうを出荷したのがきっかけとなりいおう価格が目立って低下した。昨年までは t 当たりの需要家工場渡し価格が 25,000 円前後だったのが、最近では生産コストすれすれの 22,500 円前後まで下がっており、鉱山いおうの在庫も目立ってふえてきている。通産省ではこの事態を乗り切るためにはこれまでほとんど手掛けなかった輸出で活路を開くほか手段がないとの判断を固め、その際、輸出過当競争による安値輸出を防ぎ、長期的に安定輸出をはかる必要があるとして、石油業界、鉱山いおう業界、商社で、輸出カルテルを結成する方針を固めたわけである。このため化学製品の輸出カルテルの組合である日本化学工業品輸出組合にいおう部会を新設する方針で、このほど同輸出組合には鉱山いおう 7 社が加盟した（関係商社はすでに加盟している）。通産省ではかんじんの石油業界がカルテルに参加しなければ実効があがらないとして、このほど石油連盟にも同輸出組合への加盟を呼びかけてきたものである。(日本経済 6/18)