S-アシルジチオカーバメートの光分解とその光重合触媒作用^{*1}

(昭和40年12月20日受理)

大河原 信^{*2}・中井 武^{*2}・井本 英二^{*3}

p -XC₆H₄CO-SCSNMe₂ [X=H(BDTC), CH₃, CH₃O, Cl, NO₂] を合成し, それらの光分解と熱分解の相違およびビニル重合(光および熱)に及ぼす効果を検討した。BDTC の熱分解生成物は, C₆H₅CONMe₂ と CS₂ で, 4 員環遷移状態を経て分解することが動力学的に確認された。Hammett ρ 値 (79.4°C) は +0.50 であった。

一方, BDTC の光分解主生成物は, ベンゼン中, 10°C, 窒素気流中, 13 時間照射では, (C₆H₅COS)₂(DBDS) (収率; ~25%), (Me₂NCSS)₂(TMTD) (~9%), 微量の CS₂ などで, 未反応物は熱分解物 C₆H₅CONMe₂ (~17%) と CS₂ として回収した。分解速度は次の順に大きい。CH₃O<H(BDTC)<CH₃<Cl。BDTC は光重合開始能をもち, MMA で重合速度~[BDTC]^{1/2} は直線を示した。よって, 光分解はラジカル機構で, その初期過程は C₆H₅CO-(a)-S-(b)-CSNMe₂ の (a) および (b) の切断で, (b) の切断が優先することがわかった。光重合開始能は次の順である。TMTD<<ABIN<Cl<H(BDTC)<CH₃<CH₃O≈DBDS。光分解速度と光重合開始能におよぼす置換基の影響の相違を考察した。MMA の熱および光重合における BDTC の連鎖移動定数は, それぞれ, 0.08, 5.5 であった。

1 緒 言

さきに著者らはジチオエステル系化合物の光化学的研究の一環として, 種々のジチオカーバメートおよびザンテートの光分解を報告した¹⁻⁴⁾。この種の化合物の光による切断形式としては次に示す (a), (b) の二つがある。

R=C₆H₅(CH₂)_n および R''OCO(CH₂)_n, n=0, 1, 2,
R''=Et or ^tPr, R'=N(C₂H₅)₂ および OC₂H₅

大部分のジチオエステルは経路 (a) を経て分解するが, R=C₆H₅CH₂, R'=N(C₂H₅)₂ および R=^tPrOCOCH₂, R'=N(C₂H₅)₂ の二つのジチオカーバメートだけが, 優先的に経路 (b) を経て分解することがわかった。

しかもすべてこれらの化合物は, ビニル重合の光増感剤として有効であることを認めた。

今回は構造と光分解の挙動との関係をより詳しく研究するために, S-ベンゾイルジチオカーバメートを取りあげた。まず, 次の5種の置換 S-ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカーバメートを合成し, その熱分解, 光分解, ビニル重合(熱および光)に及ぼす効果などを調べたので, 結果をここに報告する。

2 実験結果と考察

2.1 合成とスペクトル

S-アシルジチオカーバメートの合成は, これまで数報が報告さ

れている⁵⁾。著者らは, 5 種の置換 S-ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカーバメートを相当する酸クロリドとジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムを無水エーテル中, 室温で反応させて合成し, これらが熱に対し不安定なので, 再沈殿(クロロホルム-石油エーテル)によって精製した。合成にはすべて褐色容器を用い, 光による分解をも防いだ。得られた各化合物の融点, 赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル吸収, ジオキサン溶液の紫外・可視吸収スペクトルを表1に示した。

表1 置換 S-ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカーバメート

X	融点 (°C) (decomp.)	赤外吸収スペクトル ^{c)} ν _{C=O} , (cm ⁻¹)	紫外・可視吸収スペクトル, λ _{max} , ジオキサン中 mμ (log ε _{max})
H	58~59 ^{a)}	1690	245.0(4.00), 286.0(3.46), 396.0(2.47)
Cl	85~87	1670	259.0(4.37), 288.0(s)(4.19), 400.0(s)(2.55)
NO ₂	82~84	1661 ^{d)}	274.0(4.21), 350(s)(2.77)
OCH ₃	77~79	1665	286.0(4.50), 396.0(2.47)
CH ₃	85~86 ^{b)}	1707	264.0(4.29), 286.0(s)(4.20), 396.0(2.47)

a) J. v. Braun, 文献 5a), mp 59°C b) J. v. Braun, 文献 5a), mp 78~80°C
c) CCl₄ 溶液 d) CHCl₃ 溶液

2.2 熱分解反応

S-アシルジチオカーバメート (I) の熱分解生成物については, 古く Braun^{5a)} は酸アミドと二硫化炭素であると報告している。その後 Tarbell, Scharrer⁶⁾ は, 分解生成物については同結果を得, その分解機構として, (I) が混合カルボン酸-炭酸無水物 (II)⁷⁾ と構造が似ている点から, 同様の4員環遷移状態説を推定し, トリエチルアミンが, その分解を促進することを見出している。しかし, 同氏らも述べているように, 機構の決定には, より綿密な動力学的研究が必要である。

4) 大河原, 中井, 井本, 化工, 68, 582 (1965).

5) a) J. v. Braun, *Ber.*, 36, 3520 (1903).

b) K. Bondorf, *J. prakt. Chem.*, 126, 233 (1920).

c) J. G. Levi, *Gazz. chim. ital.*, 61, 719 (1931).

d) G. W. Watt, *Canad. P.*, 388,587 [*Chem. Abst.*, 34, 311 (1940)].

e) Wingfoot Corp., *Brit. P.*, 525,173 [*Chem. Abst.*, 35, 6835 (1941)].

6) D. S. Tarbell, R. P. F. Scharrer, *J. Org. Chem.*, 27, 1972 (1962).

7) E. J. Longosz, D. S. Tarbell, *ibid.*, 26, 2161 (1961).

^{*1} 本研究を「官能性高分子化合物の合成とその反応に関する研究 (第24報)」とする。

^{*2} Makoto OKAWARA, Takeshi NAKAI 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

^{*3} Eiji IMOTO 大阪府立大学工学部: 堺市百舌鳥梅町。

1) 大河原, 山科, 石山, 井本, 化工, 66, 1383 (1963).

2) 大河原, 中井, 森下, 井本, 化工, 67, 2108 (1964).

3) 大河原, 中井, 大辻, 井本, *J. Org. Chem.*, 30, 2025 (1965).

一方、加治⁸⁾は、チオカーバモルチオカーボナート (III) およびその関連化合物の熱分解において、その生成物のくわしい検索から同様な環状遷移状態説を提唱している。

そこで、著者らは S-ベンゾイルジチオカーバメート類の光分解との相違を明確にするために、より正確な熱分解機構を知る必要が生じ、以下述べる動力学的研究を行なった。

各種の S-ベンゾイル N, N-ジメチルジチオカーバメートの熱分解は、ジオキサン溶媒中、窒素雰囲気下、70~90°C の油槽中に行ない、所定時間毎に、一定量を取り出し、吸収スペクトル (350~400 mμ) の吸光度により、残存する試料の濃度を決定した。分解生成物が吸収スペクトル法による定量を妨害しないことは確かめた。分解速度は完全に 1 次反応速度式に従い、求められた反応速度定数 k を表 2 に示した。

表 2 置換 S-ベンゾイル N, N-ジメチルジチオカーバメートの熱分解速度

溶媒：ジオキサン X--CO-S-CS-NMe₂

X	初 濃 度 (mol/l) × 10 ³	反応温度 (°C)	測定波長 (mμ)	k sec ⁻¹ × 10 ⁵
H	2.66	79.4	396	2.05 ± 0.05
"	2.68	88.5		5.47
"	5.27	88.5		6.20
"	2.66	70.5		1.17
OCH ₃	2.70	79.4	396	1.65 ± 0.05
"	2.67	88.5		4.00
"	2.68	70.5		0.962
CH ₃	2.68	79.4	396	1.60 ± 0.05
Cl	2.69	79.3	396	2.45 ± 0.05
NO ₂	2.69	79.4	346	5.47 ± 0.10

図 1 置換 S-ベンゾイル N, N-ジメチルジチオカーバメートの熱分解におけるハメットプロット

溶媒：ジオキサン、温度：79.5°C、 $\rho = +0.50$

図 2 未置換および p-CH₃O S-ベンゾイル N, N-ジメチルジチオカーバメートのアレニウスプロット

●：未置換体 ○：CH₃O 体

表 3 $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$

置換基	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ e. u. (80°C)
H	20.7	-22.0
OCH ₃	19.8	-25.0

置換基効果を調べるために、79.5°C におけるハメットプロット⁹⁾を図 1 に、さらに未置換体、OCH₃ 体についてのアレニウスプロットを図 2 に示し、それらから得られた活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ 、活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ を表 3 に示した。

以上の実験事実より、次の諸点が明らかになった。

1. 分解速度は 1 次反応式に従い、速度定数が初濃度の変化にあまり影響されていない。よって反応は完全な単分子分解反応である。

2. 核の p -位に電子吸引基を導入することによって、熱分解速度は明らかに加速されている。これは N 上の電子対のカルボニル炭素への求核的攻撃を唆する。この事実は、Tarbell ら⁶⁾によって見出されたトリエチルアミンの触媒性を説明しうる。ハメットプロットは直線を示し、その勾配より、反応定数 $\rho = +0.50$ が求められた。

3. Tarbell らの提唱した環状遷移状態説が正しければ、当然活性化エントロピーは大きな負の値を示すはずである。表 3 からわかるように、未置換体、CH₃O 体とも、 $\Delta H^\ddagger$ は負の値であり、置換基による速度変化には、エントロピー項が大きくひびいている。これらの事実は Tarbell らの機構を支持するものである。これらの活性化エントロピーを他の 4 員環遷移状態機構で説明されている反応と比較してみると、たとえばフェニルベンツアニルイミノエーテルのチャップマン転位¹⁰⁾では、 $\Delta S^\ddagger = -7.2$ e. u. ビス-(4-クロルフェニルチオカーボネート)のシェーンベルグ転位¹¹⁾では、 $\Delta S^\ddagger = -12.6$ e. u. 等である。

8) A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1147 (1961).

9) L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", McGraw Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., (1940). p. 184~193.

10) K. B. Wiberg, B. I. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2205 (1955).

11) D. H. Dowers, D. S. Tarbell, *ibid.*, **78**, 70 (1956).

4. 次に、Nに結合した二つのメチル基の影響であるが、たとえば *N*-モノメチル体と *N*-ジメチル体との半減期をくらべると、前者はシクロヘキサン還流下 (81°C) で、3.5 時間^{*)}であるのに、後者は表 2 より 79.4°C で、93.2 時間。メチル基の影響が非常に大きいことがわかる。これはメチル基の立体障害のために、遷移状態における環形成が行われにくいことを示している。すなわちそれだけ活性化エントロピーが増大し、分解速度が小さくなると考えられる。

以上の結果より、いちおう *S*-ベンゾイル *N,N*-ジメチルジチオカーバメートの熱分解は、Tarbell らの提唱したN上の電子対の求核的攻撃を伴う4員環遷移状態を経る反応 (4 中心反応) として解釈される。

2.3 光分解反応

2.3.1 光照射によるスペクトル変化と分解速度 *S*-ベンゾイル *N,N*-ジメチルジチオカーバメート (以下 BDTC と略記) およびその置換体をエタノール溶液 (10^{-5} mol/l) として、石英セルに入れ、10 cm の距離から、紫外線照射し、紫外吸収スペクトルの変化を調べると、これまでの *S*-アルキルジチオカーバメート類のいずれよりも、急激に吸光度の減少がみられた。そこで、各種 BDTC をジオキサン溶液 (2.7×10^{-3} mol/l) として石英セルに入れ、27°C の恒温槽中、フタル酸水素カリウム水溶液 (3%, 層厚 2 cm) で $3000 \text{ \AA}$ 以下の光をカットし、15 cm の距離から

図 3 各種 *S*-ベンゾイル *N,N*-ジメチルジチオカーバメートの光分解

$h\nu > 3000 \text{ \AA}$, 27°C, ジオキサン溶液
 ▲: Cl 体 △: CH₃ 体 ●: 未置換体 ○: CH₃O 体

け圧水銀灯で照射し、熱分解の場合と同様に 350~400 mμ における吸光度の減少によりその分解速度を測定した。

図 3 に示すとおり、各種 BDTC は分解率 80% 以上でも完全に 1 次反応速度式に従った。分解速度は次の順に大きくなっている。

つぎに、試料を四塩化炭素および二硫化炭素溶液として、光照射による赤外吸収スペクトルの変化を調べた。1~2 時間の照射で顕著な変化が認められる $1800 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の領域を図 4 に示した。図示した以外の、光照射による顕著な変化として、 $1244 \rightarrow 1253$, 1150 の減少, $995 \rightarrow 985$, 853 の吸収出現 (CS_2 溶液の場合) がある。赤外吸収スペクトル変化から、二硫化炭素の生成 (2300 cm^{-1} 付近に鋭くあらわれるはず) がみとめられないことは、熱分解とちがった反応が起っていることを示す点で重要である^{*)}。光照射によって新しく現われる吸収や吸収波長の移動についての明確な判断は難しいが、四塩化炭素溶液と二硫化炭素溶液との差異は 1790 cm^{-1} (ホスゲンの生成に由来する) にあらわれる吸収だけで分解の仕方は両液中ほとんど同じと考えられる。

図 4 紫外線照射による BDTC の IR スペクトル変化 (20°C)

(a): CCl_4 溶液 60 min, — 90 min
 (b): CS_2 溶液 30 min, — 90 min

2.3.2 光分解生成物の検索 以上のスペクトルの変化の観察から、光分解は熱分解と異なった分解生成物を与えることが十分予想できる。この種の化合物が熱に対して不安定なため、分解生成物の完全な分離、確認は不可能であるが、主なる切断がどの結合において起るかを知らるために、分解生成物の検索を行なった。

分解はいずれも、2~3% の溶液で窒素気流中、100 W 高圧水銀灯により内部照射装置を使って行なった。まず最初の実験において、反応器の端に、ガスビュレットを接続し、ガス状分解生成物が生成するかどうかを調べたが、いかなるガス状物も認められなかった。反応温度は、熱分解を避けるために、 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ に保った。溶媒はエーテル、ベンゼン、二硫化炭素を使ったが、それらの間には大きな差は認められなかった。以下一例として、ベンゼン溶液についての分離操作の概要と生成物を表 4 に示す。

表より明らかに光分解生成物は熱分解の場合のそれらとは異なっていることがわかる。詳細は実験の部に記すが、主生成物とし

*4 照射は赤外用溶液セル中で行ない、 CS_2 の揮散は考えられない。

表 4 S-ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカーバ
メートの光分解 (10~15°C)

てはジベンゾイルジスルフィド (DBDS) (収率 ~25%), テトラ
メチルチウラムジスルフィド (TMTD) (~9%), 微量の二硫化
炭素を確認した。未反応物は、分離操作中熱分解して、N,N-ジ
メチルベンズアミド (BAM) (~17%) と二硫化炭素として回収
した。分解生成物の確認は、融点、標品との混融、赤外および紫
外吸収スペクトルの比較によって行ない、二硫化炭素の定量は、
Clarke らの方法¹²⁾に従った。BAM は一分解物ではなくて、蒸
留中に生じた原料の熱分解物であることは、表 4 の油分 (3) の
赤外吸収スペクトルに、アミド性カルボニル吸収 (この場合 1640
cm⁻¹) がないこと、および、蒸留中トラップにもう一つの熱分解
物である二硫化炭素が得られたことからうなずける。

2.3.3 分解機構 以上の結果および次節の重合開始能に関す

る結果は次に示すように $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{S}-\text{CS}-\text{NMe}_2$ および $\text{S}-\text{CS}-\text{NMe}_2$ の点線部のラジ
カル的な光開裂による反応として理解できる。

各ラジカルによる水素引抜きや停止反応のいくつかは省略した
が、DBDS の生成は (5) による開始、TMTD の生成は (6)
による開始の結果と考えることに無理はない*5。DBDS の生成量
が TMTD に勝ることは、この場合開始は (6) より (5) が優
勢であることを示唆するが、後述のようにベンゾイル基の核置換
基の種類は、開始が (5), (6) のいずれがより起こり易いかに
重大に影響するようである。現在の段階では、 $\cdot\text{CSNMe}_2$ およ
び $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot$ にもとづく安定な生成物の単離には成功していない。

12) D. G. Clarke et al., *Anal. Chem.*, 23, 1842 (1951).

*5 分解速度が分解率 80% 以上においても、完全に 1 次反応
式に従うことから、少なくともこの条件においては、生成
ラジカルによる誘発分解は無視してもよいと思われる。

13) E. H. Hoffmeister, D. S. Tarbell, *Tetrahedron*, 21, 35
(1965).

14) E. H. Hoffmeister, D. S. Tarbell, *Tetrahedron*, 21, 2857,
2867 (1965).

なお本研究の終了¹³⁾ および発表後¹⁴⁾ BDTC および類似化合物
(ベンゼン溶液) の光分解生成物に関する Tarbell らの報告が出
た。いずれも $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{S}-\text{CS}-\text{NR}_2$ の点線部の光切断を支持する
生成物を与えるが、 $\text{MeHN}-\text{CS}-\text{S}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ においてのみは、
DBDS の生成物が認められ、CS-S 部の切断による機構を提唱し
ている。BDTC の場合、前述の $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot$, $\cdot\text{CS}-\text{NMe}_2$ の行方は、
Tarbell の実験で、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{Me}_2\text{NCOC}_6\text{H}_5$ の生成が認めら
れていることから納得がいくところである。また、Tarbell は同
時に $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{S}-\text{S}-\text{NMe}_2$ の生成を認めているが、これは切断が
CO-S および CS-S の双方で起こるという著者らの推定を支持
している。

2.4 ビニル重合におよぼす効果

このように光により遊離ラジカルを生成するならば、これらの
化合物はビニルモノマーの光重合促進効果を示すはずである。そ
こで、熱重合および光重合におよぼす各種 BDTC の効果の差異
を知るために以下の実験を行なった。

2.4.1 熱重合 熱重合は光を遮断して、60°C、塊状で行なっ
た。無触媒、BDTC 添加、アゾビスイソブチロニトリル (ABIN)
と BDTC 添加の三つの場合について得られた結果を表 5 に示す。
前述した BDTC の熱分解機構では、熱重合開始能はもっていな
いと考えられるが、結果はわずかながら重合促進効果を示してい
る。これにより熱分解において、環状中間体を経る分解の他に、
いくぶんのラジカル分解も起っていることが推定できる。しかし、
ABIN を開始剤として使ったときの BDTC の影響をしらべると、
図 5 のように、重合速度 $R_p \sim [\text{BDTC}]$ は水平線を示し、ラジカ
ル分解の割合は極めて小さいことがわかる。また、この濃度範囲
においては、重合抑制作用のないこともわかる。熱分解において、
およそどのぐらいの割合でラジカル解離が起こっているかは次式

表 5 MMA の熱重合 (塊状, 60°C)

添 加 物	BDTC 濃度 $\times 10^3$ (mol/l)	時 間 (min)	反応率 (%)	重合速度 $\times 10^2$ (%/min)	$[\eta]$	$\bar{P}_n$ $\times 10^{-3}$
な し	0	180	0.32	0.18		
BDTC	2.01	60	0.79	1.32		
"	2.01	270	3.94	1.36		
BDTC+ABIN ^{a)}	0.84	90	4.69	5.21	3.25	9.98
"	2.65	60	3.27	5.45		
"	2.73	90	4.90	5.44	3.01	9.12
"	4.90	60	3.29	5.48	3.32	10.50
"	4.90	90	5.09	5.65		
ABIN ^{a)}	—	60	2.80	4.67	3.56	11.02
"	—	90	4.76	5.29	3.63	11.30

a) ABIN 濃度: 1.0×10^{-3} mol/l b) $\log \bar{P}_n = 3.420 + 1.13 \log [\eta]$
(B. Baysal, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, 9, 171 (1952)).

図 5 MMA の熱重合に及ぼす BDTC の影響
60°C, 塊状, 開始剤 [ABIN] = 1.0×10^{-3} mol/l

から計算される。

$$R_1 = (k_t \cdot R_p) / (k_p [M])^2 \quad (9)$$

R_1 : 重合開始速度, R_p : 重合速度, $[M]$: モノマー濃度

k_t : 停止反応速度定数, k_p : 生長反応速度定数

60°C における k_p , k_t として, Matheson ら¹⁵⁾の報告している値を用いると, $[BDTC] = 2.01 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のとき, $R_p = 2.02 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ であるから, $R_1 = 3.99 \times 10^{-11} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ 。

BDTC 1 分子から, 二つのラジカルが生成し, その開始効率が 50% と仮定すると

$$\text{開始速度定数 } k_1 = 1.99 \times 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$$

これをジオキサン中の 60°C における熱分解速度定数 $k_d = 2.35 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ (図 2 より外挿して求めた) と比較すると, BDTC の熱分解の約 1% がラジカル分解していると考えられる。

要するに, BDTC の熱分解には二つの経路がある。一つは環状遷移状態を経るもので, これは他方より非常に速く, 熱分解生成物を説明しうるものであり, 他方は, ある種の連鎖反応の開始によって拡大されてはじめて検知できるラジカル切断である。

2.4.2 光重合 重合法は常法に従った¹⁾。置換 BDTC およびその光分解物である DBDS*, TMTD についての結果を表 6 に示した。

表 6 MMA の光重合 (塊状, 20~21°C)

増感剤	増感剤濃度 $\times 10^3$ (mol/l)	時間 (min)	反応率 (%)	重合速度 $\times 10^3$ (%/min)	$[\eta]$	$\bar{P}_n$ $\times 10^{-3}$
なし	0	60	1.53	2.55		
"	"	120	2.77	2.31	2.30	6.74
BDTC	1.50	60	7.28	12.14	0.487	1.25
CH ₃ -BDTC	"	"	7.60	12.67		
CH ₃ O-	"	"	8.21	13.69		
Cl-	"	"	7.07	11.79		
TMTD	"	"	1.74	2.90		
DBDS	"	"	8.27	13.79		
ABIN	"	"	4.67	7.95		
BDTC	0.47	100	6.56	6.56	0.806	2.12
"	0.99	60	6.58	10.97		
"	0.99	45	5.29	11.79	0.403	1.06
"	2.01	45	6.29	13.98	0.305	0.802
"	4.01	20	3.87	19.35	0.227	0.597
"	4.01	40	7.25	18.13	0.245	0.644

重合促進効果は次の順に大きくなっている。

TMTD < ABIN < Cl 体 < H(BDTC) < CH₃ 体 < CH₃O 体 ≈ DBDS

ここで気づくことは, 光分解の最も遅い CH₃O 体が触媒能は最も大きく, 分解速度の最も大きい Cl 体が, 触媒能の最小を示すことである。すでに C₆H₅(CH₂)_n-SCSNR₂, EtOCO(CH₂)_n-SCSNR₂ などにおいて, $n=1$ (生ずる C₆H₅CH₂•, EtOCOCH₂• が共役安定化する) 以外の場合は S-CS 部の結合が弱いことを確かめたが²⁾, S-ベンゾイルジチオカーバメート(IV)においても, ラジカル切断は主として (b) 部でおこるはずである。しかし, X の電子吸引性が大きいときは, 熱分解の場合に似た R₂N-の電場効果の

影響を受け (a) 部での切断が, 優勢となることが考えられる。X=H の場合の光分解生成物は (a), (b) 双方の切断のおこる可能性を示したが, X=MeO などの場合は, 主に (b), X=Cl の場合は上記の促進効果を受け主に (a) で切断するため, 分解速度は X が電子吸引基の場合大きいという結果を与えるのであろう。一方, (b) の切断で生ずる X-C₆H₄-CO-S• (および R₂N-CS•) は DBDS の場合に相当し, 極めて強い重合開始能をもつが, (a) で生ずる •SCS-NR₂ (および X-C₆H₄-CO•) は TMTD の場合に相当し重合開始能は小さいと解釈することができる。すなわち, X が電子供給基と吸引基の場合, 分解の機構が異なることが重合開始能の逆転の原因と考えられるのであるが, 現段階では確実な証明はないので一つの推論としてとどめたい。

BDTC 濃度の MMA の光重合におよぼす効果は, 図 6 に示した。光重合の場合, 熱重合と異なり, $R_p \sim [BDTC]^{1/2}$ が直線を示し, 光重合がラジカル開始であることを支持している。

2.4.3 連鎖移動反応 さきに, 著者らは, S-ベンジル N,N-

図 6 MMA の光重合におよぼす BDTC の影響
20~21°C, 塊状

図 7 MMA の熱重合および光重合における BDTC の連鎖移動定数の決定

● : 光重合 (20~21°C) ○ : 熱重合 (60°C)

15) E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, M. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 497 (1949).

*6 大津ら [T. Otsu, K. Nayatani, I. Muto, M. Imai, *Makromol. Chem.*, **17**, 142 (1958) など] は DBDS がすぐれた光重合の開始剤であることを報告している。

ジエチルジチオカーバメート¹⁾や *O*-エチル *S*-ベンジルザンテート²⁾を増感剤とした光重合においてその連鎖移動定数が異常に大きい事実を認め、これが光励起したジチオカーバメートやザンテート分子の高反応性によるものであらうと推定した。類似の現象が DBDS についても最近報告されている¹⁶⁾。このことは、BDTC を増感剤とした重合においても、当然予想されるものである。そこで得られたポリマーの重合度 ($\bar{P}_n$) を粘度法により算出し (表 5, 6), Mayo 式¹⁷⁾に従って, $1/\bar{P}_n \sim [\text{BDTC}]/[\text{M}]$ をプロットした (図 7)。その勾配より, MMA の重合における BDTC の連鎖移動定数 (C_s) は $C_s(\text{photo})=5.5$, $C_s(\text{thermal})=0.08$ と求められ、予想通り、光重合においては、非常に大きな値を示した。その詳細は不明であるけれども、これは励起分子の反応性によるものであることは確かなようである。

3 実 験

3.1 *p*-置換 *S*-ベンゾイル *N,N*-ジメチルジチオカーバメートの合成

各種 BDTC は相当する酸クロリドと NaSCSNMe_2 から合成した。用いた酸クロリドは相当する置換安息香酸と五塩化リンからえたものを用いた。*p*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$, bp 120~123°C/6 mmHg, *p*- $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ 107°C/8 mmHg, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ 84~85°C/9 mmHg, *p*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ 121°C/10 mmHg, ベンゾイルクロリドは市販品を蒸留精製した (bp 197°C)。

次に合成例を示す。

NaSCSNMe_2 1.4 g (0.01 mol) を無水エーテル 20 ml 中に懸濁させ、10°C 以下でベンゾイルクロリド 1.4 g (0.01 mol) を 15 ml のエーテルにとかした溶液を滴下する。反応液の色はただちに鮮かな黄色を呈する。3 時間室温でかきまぜた後、沈殿した NaCl をろ過し、ろ液からエーテルを追い出すと、1.7 g (70%) の固体を得る。クロロホルム-石油エーテルで再沈、mp 57~58°C。二硫化炭素によって分解せずに、再結晶することもでき

図 8 *S*-ベンゾイル *N,N*-ジメチルジチオカーバメートの熱分解反応 (79.4°C)
初濃度 $2.662 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

る。*p*- NO_2 体の場合、相当する酸クロリドがエーテルに難溶のため、クロロホルムを使ったが、操作は同じである。

3.2 熱分解速度の測定

溶媒につかったジオキサンは Weissberger らの方法¹⁸⁾によって精製した。測定は 100 ml の三口フラスコに所定濃度の試料溶液を入れ、窒素を通しながら、所定温度の油槽中に浸し、一定時間毎に 10 ml をピペットでとり出し、必要あれば希釈して、吸収スペクトルをとり、残存する BDTC の濃度を決定した。次式に従って反応速度定数 k をグラフより求めた (例、図 8)。

$$2.303 \log \frac{(OD)_0}{(OD)_0 - (OD)_t} = kt \quad (10)$$

$(OD)_0$: 反応前の測定波長の光学密度

$(OD)_t$: t 時間後の "

3.3 光分解速度の測定

所定濃度の試料溶液を枝つきの石英セルに入れ、内部照射用の水銀ランプを用いて、恒温槽中 (27°C), 15 cm の距離から照射し、熱分解の場合と同様に濃度を決定した。このとき、水銀ランプの冷却水層に 3% のフタル酸水素カリウムの水溶液を循環させ、3000 Å 以下の光をカットした。

3.4 光分解生成物の検索

光分解は種々の溶媒中で行なったが、ベンゼン溶液の場合を記す。用いたベンゼンは硫酸洗浄後乾燥したものを用いた。

BDTC 7.2 g を 250 ml のベンゼンにとかし、窒素気流中、10°C で紫外線照射した。このとき、装置の端を、カセイカリの 10% エタノール溶液に通じ、Clark らの方法に従って、照射後酢酸で中和し、ヨウ素の規定液で滴定して、二硫化炭素の定量を行なった。反応液から窒素気流中、室温以下でベンゼンを追い出し、冷蔵庫に 1 昼夜放置すると固体 (1) (0.8 g) が生成する。二硫化炭素から再結晶すると mp 128~130°C で、チオ安息香酸カリウムの酸化によってえられたジベンゾイルジスルフィド (DBDS) (mp 129~130°C) との混融は mp 128~129°C で、両者の赤外吸収スペクトルは完全に一致した。

また油分 (1) に二硫化炭素 5 ml を加え、冷蔵庫に 1 昼夜放置すると、固体 (2) (0.9 g) が生成する。この固体をクロロホ

図 9 固体 (2) の再結晶物 (mp 115~120°C) の赤外吸収スペクトル (CHCl_3 溶液)

○: DBDS のスペクトルにみられる吸収
×: TMTD のスペクトルにみられる吸収

- 16) 大津, 津田, 井本, 日本化学会第 17 年会講演要旨集, p. 386 (1964).
17) F. R. Mayo, R. A. Gregg, W. S. Mathieson, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1691 (1951).

- 18) A. Weissberger, E. Proskauer, "Organic Solvents", Interscience Pub. Inc., New York, N. Y., (1955) p. 372.

ルムから再結晶すると mp 115~120°C で、赤外吸収スペクトルは図9に示すとおり、DBDS と TMTD の混合 (約 1:1) とおもわれる*7。そこで活性アルミナのカラムを用いて、エーテルで溶出すると、固体 (3) が得られた。これはクロロホルムから再結晶して mp 114~117°C、赤外吸収スペクトルには $\nu_{C=O}$ に基づく吸収はなく、ほとんど TMTD のそれと同じである。更に再結晶しても融点はかわらず、おそらく TMTD とテトラメチルチウラムモノスルフィド (TMTM) の混合物ではないかと思われる。

他方、油分 (2) を活性アルミナのカラムを用いて、エーテルで溶出すると、まず第1に、固体 (4) が得られる。mp 142~147°C、TMTD (mp 154~156°C) との混融 147~149°C、赤外吸収スペクトルは TMTD のそれと完全に一致した。第2エーテル溶出分からえた油分 (3) を窒素気流中真空蒸留すると、bp 97°C/6 mmHg 以下の留分が 0.9 g 得られた (n_D^{22} : 1.540)。これに少量の石油エーテルを添加して、冷却すると固化し、二硫化炭素と石油エーテルから再結晶して、mp 40~41°C。BDTC の熱分解

*7 最近 Tarbell らは、ほぼ同じ融点の化合物を分離し、 $C_6H_5COS-S-CS-N(CH_3)_2$ の構造を与えているが確証は乏しい¹⁴⁾。

によってえた *N,N*-ジメチルベンズアミド (BAM) との混融、赤外吸収スペクトルの比較から、これは BAM であることが確かめられた。他方、蒸留中トラップにえられた少量の液は、その赤外吸収スペクトルから二硫化炭素であることが判明した。このことは、BAM と二硫化炭素 (トラップ中の) は未反応の BDTC が蒸留中に熱分解して生成したことを示す。その他エタノール溶出分の赤外吸収スペクトルには、光照射によるスペクトル変化を観察したとき、新しくあらわれた 1730 cm^{-1} の吸収がみとめられるが、構造は不明である。また、エーテル溶出分から黒褐色の樹脂状物質が得られた。

3・5 重合実験

光重合の方法は既報¹⁾の通りである。一方、熱重合は光重合の場合と同様に、真空中熔封し、60°C の油槽中に浸し、所定時間後とり出しメタノール中にあげ、沈殿したポリマーをろ過し、2日間 50°C で減圧乾燥した後、秤量を行なった。生成ポリマーの粘度測定は、30°C、ベンゼン溶液で、オストワルド粘度計を用いて行ない、Huggins 法により極限粘度 $[\eta]$ を求めた。

(昭和 40 年 4 月、日本化学会第 18 年会講演)

本研究の諸原料を提供していただいた大内新興化学工業株式会社に感謝申し上げます。