二 硫 化 メ チ ル の 光 分 解^{*1}

(昭和 43 年 9 月 17 日 受理)

稲 葉 哲 雄・尾 頃 肇^{*2}

二硫化メチルの光分解におよぼす圧力、ヘリウム、酸化窒素の効果を検討した。主たる生成物はメタン、メチルメルカプタン、硫化メチルおよびエタンである。

励起された分子が消滅する過程は次のとおりである。

励起された分子のうち、約 10~30% が最後の式によって分解する。

1 緒 言

C-S-S-C 結合系有機イオウ化合物の単独光分解に関する研究は熱分解に関する研究とともにあまり多く行なわれていないようである。またこれらの化合物中の S-S 結合、C-S 結合の解離エネルギーについても速度論的研究の不足のため、まだ確定的な数値が得られていない¹⁾。しかし最も簡単な対称分子である二硫化メチルに関しては、 $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3)=32.5 \text{ kcal/mol}$ ²⁾、 $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\cdot\text{SSCH}_3)=-5.75 \text{ kcal/mol}$ ³⁾ および $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{SS})=21 \text{ kcal/mol}$ ⁴⁾ から求められる $D(\text{CH}_3\text{-SSCH}_3)=\text{ca. } 59 \text{ kcal/mol}$ は妥当な値であると考えられ、 $D(\text{CH}_3\text{S-SCH}_3)=69.4 \text{ kcal/mol}$ ⁵⁾ との比較により、光分解初期過程として S-S 結合の切断のみならず C-S 結合の切断も一応考えられる。しかし一般には C-S-S-C 結合系化合物の光分解に関しては、Parker ら⁶⁾ のように S-S 結合の切断のみを考慮することが多く、Eager ら⁷⁾ のように C-S 結合の切断の可能性を強調したものは極めて稀である。二硫化メチルについても熱反応からの類推、たとえば Coope ら⁸⁾ が熱分解は S-S 結合の切断によるラジカル機構であろうとしていることなどから、光分解の初期過程でも S-S 結合の切断のみが考えられやすいようである。しかし基底状態の分解機構をもって励起状態でのそれを類推することはもちろんできない。たとえばメチルメルカプタ

ンの熱分解は C-S 結合の切断によるラジカル機構である⁹⁾ が、光分解の初期過程は主として S-H 結合の切断である¹⁰⁾。

二硫化メチルの気相光分解の研究はまず上野ら¹¹⁾によって行なわれた。メチルチオラジカルの供給源として二硫化メチルの光分解が行なわれたが、C-S 結合の切断については考慮されなかった。また Rao ら¹²⁾ も同じ目的で研究し、光吸収によってまず励起状態のメチルチオラジカルが生成すると報告している。これらに対し、Haines ら¹³⁾ は API 標準サンプルの光安定性の研究で発生する気体のうち 92.4% (モル比) がメタンであると報告しており、著者は C-S 結合の切断により生ずるメチル基と二硫化メチルとの反応でメタンが生成することを認めている¹⁴⁾。なお、Miligan ら¹⁵⁾ は液相光分解でもメタンが生成することを報告している。また最近、Jones ら¹⁶⁾ は水銀光増感分解の研究で分解の初期過程のうち約 20% は C-S 結合の切断であると述べている。本研究は気相で直接光分解を行ない、生成する物質の量子収率を求めることによって C-S 結合の切断に関する知見を得ようとするものである。

2 実 験

実験装置は通常の気相光化学反応に用いられるものである。光量測定の目的で石英反応管にはセルを取りつけておいた。予備実験として中圧および低圧水銀灯による反応生成物の比較検討を行なったが定性的にはまったく同一であった。量子収率を求める都合上、低圧水銀灯を光源としフィルター(東芝 UV-25)を併用した。光量計としてシュウ酸第二鉄カリウム溶液¹⁷⁾を用いた。試料

*1 この報文を「有機イオウ化合物の光分解の研究(第1報)」とする。

*2 Tetsuo INABA, Hajime OGORO 大阪府立大学教養部化学教室：堺市百舌鳥梅町4丁。

- 1) N. J. Friswell, E. G. Gowenlock, "Advances in Free-Radical Chemistry", Vol. II, ed. by G. H. Williams, Academic Press Inc., London (1967) p. 26.
- 2) K. Hartley, H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1019 (1950).
- 3) W. N. Hubbard, D. R. Douslin, J. P. McCullough, D. W. Scott, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, A. George, G. Wadlington, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3547 (1958).
- 4) G. H. Hobrock, R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, 66, 1648 (1962).
- 5) T. F. Palmer, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4661 (1962).
- 6) A. J. Parker, N. Kharasch, *Chem. Rev.*, 59, 583 (1959).
- 7) J. E. Eager, W. E. Savige, *Photochem. Photobiol.*, 2, 25 (1963).
- 8) J. A. R. Coope, W. A. Bryce, *Canad. J. Chem.*, 32, 768 (1954).

- 9) A. H. Sehon, B. deB. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4804 (1954).
- 10) T. Inaba, B. deB. Darwent, *J. Phys. Chem.*, 64, 1431 (1960).
- 11) T. Ueno, Y. Takezaki, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 36, 19 (1958).
- 12) P. M. Rao, J. A. Copeck, A. R. Knight, *Canad. J. Chem.*, 45, 1369 (1967).
- 13) W. E. Haines, G. L. Cook, J. S. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5213 (1956).
- 14) 稲葉哲雄, 尾頃 肇, 国際光化学会議, 1965 年 8 月(東京)講演。
- 15) B. Miligan, D. E. Rivett, W. E. Savige, *Aust. J. Chem.*, 16, 1020 (1963).
- 16) A. Jones, S. Yamashita, F. P. Lossing, *Canad. J. Chem.*, 46, 833 (1968).

としては API 標準サンプル (905-55) を真空系の低温蒸留で精製したものと市販の試薬を低温蒸留とガスクロマトグラフによる分取とで精製したものを水銀と接触のないガス溜に貯蔵して用いた。試料圧の測定には水銀圧力計を用いたが反応系に水銀蒸気が入らないよう操作には十分工夫を加えた。なお各実験終了ごとに反応管を 300°C 以上に保ち、約 2 時間排気した。主たる反応生成物はメタン、メチルメルカプタン、硫化メチルおよびエタンであるが、すべて水素イオン化検出のガスクロマトグラフによって定量した。-160~-140°C でメチルメルカプタン、硫化メチルおよび二硫化メチルをトラップし、テペラーポンプと水銀拡散ポンプでメタンおよびエタンを集めそれぞれを分析した。先のグループの分析にはリン酸トリクレジル (45~75°C, 450 cm), 後のグループの分析にはシリカゲル (70°C, 150 cm) を用いた。

3 結 果

実験はすべて 25°C, 30 分間照射の条件で行なったが水素はまったく認められなかった。光分解生成物の生成速度におよぼす圧力の影響およびヘリウムあるいは酸化窒素が共存するときの効果を検討した結果は表 1 で示されている。メタンの生成は反応生成物中最もその量が多く、圧力の増加に従って生成量も増加しているが比例する傾向はない。メチルメルカプタンおよび硫化メチルも圧力の増加によって生成量が増加しているが、やはり比例関係は見い出せない。エタンの生成速度は最も微小であって各圧力にわたってあまり変わらない。ヘリウムが共存する場合はすべての生成物の生成速度が一様に減少している。このことは励起された二硫化メチルが衝突によって失活することを示している。また酸化窒素を共存させたときはすべての生成物の生成が認められなく

表 1 25°C における光分解生成物の生成速度におよぼす圧力、ヘリウムおよび酸化窒素の効果

圧 力 (mmHg)			生成速度 ($\times 10^7$ ml/sec)			
$P_{\text{CH}_3\text{SSCH}_3}$	P_{He}	P_{NO}	R_{CH_4}	$R_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$R_{\text{CH}_3\text{SH}}$	$R_{\text{CH}_3\text{SCH}_3}$
3	0	0	7.20	0.46	0.92	0.69
4	0	0	7.60	0.46	2.20	1.03
5	0	0	8.62	0.48	—	—
7	0	0	9.66	0.48	2.88	1.15
9	0	0	11.38	0.60	4.03	1.27
9	9	0	5.50	*	0.38	0.55
10	0	0	11.20	0.60	4.50	1.30
10	0	1	**	0	0	0
10	0	10	0	0	0	0
14	0	0	15.10	0.60	4.60	2.30

* および ** はガスクロマトグラフの感度を最高にすれば、根拠として認められる程度。

図 1 試料圧と吸収強度との関係

表 2 二硫化メチルの圧力と反応生成物の量子収率との関係

試料圧力 (mmHg)	Φ_{CH_4}	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\Phi_{\text{CH}_3\text{SH}}$	$\Phi_{\text{CH}_3\text{SCH}_3}$
3	0.2160	0.0138	0.0276	0.0207
4	0.1710	0.0104	0.0495	0.0232
5	0.1552	0.0086	—	—
7	0.1242	0.0062	0.0370	0.0148
9	0.1138	0.0060	0.0403	0.0127
10	0.1080	0.0054	0.0405	0.0117
14	0.0971	0.0039	0.0295	0.0148

なっている。このことは生成物がいずれも何らかのラジカル反応によって生成していることを示している。最後に、試料圧と吸収強度との関係を図 1 で、また反応生成物の量子収率を表 2 で示しておく。メタンおよびエタンの量子収率は明らかに圧力の増加とともに減少しており、硫化メチルについても大体同様の傾向が示されている。メチルメルカプタンについては圧力の効果が一見表われていないようであるが、後述のようにメチルチオラジカルの反応性が極めて小さいことに原因するものと思われる。

4 考 察

4.1 分解生成物

実験結果を説明するために次の諸式が考えられる。

(0), (1) は自明であると考えられる。 $\text{CH}_3\text{SSCH}_3^*$ については S-S 間の $n\pi \longrightarrow \pi\pi$ 遷移¹⁸⁾ であるか、または $\pi\pi \longrightarrow \sigma\sigma$ ¹⁹⁾ であるかは別としていずれにしてもその寿命は 10^{-10} 秒より大きいものとしてのみ本実験の結果は理解される。Lao ら¹²⁾ は

によって励起分子の生成過程を考えているが、二硫化メチルが光吸収によって直接励起状態となることを否定する根拠は十分でないと思われる。たとえば

の検討はなされておらず、実験結果も (0) によって説明できるようなのである。

メチルメルカプタンの生成はラジカル反応によるものであるか

- 18) J. E. Baer, M. Carmack, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1215 (1949).
- 19) C. W. N. Cumper, J. F. Read, A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, (A) 1966, 239.

ら(2)および(4)によってのみその生成が説明される。なおヘリウム存在下ではその生成速度の減少程度が他の生成物のそれらに比べて甚しく大きいことは次のような理由によるものと思われる。すなわち、メチルチオラジカルの熱安定性は 300°C 以下では大きい、その反応性は極めて小さい¹⁰⁾ので(4)によってメチルメルカプタンを生成するメチルチオラジカルは主として(112-69.4)/2=ca. 21 kcal/mol だけ過剰のエネルギーを持つものであろう。そうすれば(2)で生ずるラジカルがヘリウムとの衝突による失活で速やかに熱平衡に達することにより説明される。

メタンの生成もラジカル機構によることは明らかである。この反応系ではメチル基の関与しないラジカル反応でメタンが生成する機構はあらゆる点において考えることができない。また

によってメチル基が生成することは $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{S})=31.8 \text{ kcal/mol}^{10)}$, $\Delta H_f^\circ(\text{S}_{(\text{g})})=65.9 \text{ kcal/mol}^{11)}$ から $\Delta H^\circ=\text{ca. } 67 \text{ kcal}$ となることから室温ではまず考えられない。したがって(3)および(5)によってのみメタンの生成が説明できる。すでに1で述べているように $D(\text{CH}_3-\text{SSCH}_3)=\text{ca. } 59 \text{ kcal/mol}$ であるから、 $\text{CH}_3\text{SSCH}_3^*$ の励起エネルギーが各振動間を自由に流れる間に C-S 結合の切断が起こり得る可能性は十分考えられる。また(5)の活性化エネルギーは大きくとも 10 kcal を越えることはないと考えられるので(4)におけるメチルチオラジカルのように、過剰のエネルギーを持つものと持たないものととの区別を(5)のメチル基にはする必要がない。このことは表1においてメタン生成速度がメチルメルカプタン生成速度ほどヘリウムの影響を受けていないことでも明らかであると思われる。

硫化メチルの生成はほとんど(6)によるものであると考えられる。なお、不均化反応として(7)によるメタンの生成も考えられないことはないが、(7)の速度定数が(6)のその 20% を大きく越えることはまずあり得ないと思われることと、硫化メチルの生成量が少ないことからメタンの生成機構として重要な過程にはならないと考えられる。またこの点に関連してチオアルデヒドの定量ができればよいが、目下のところ3分子重合のためか検出することができない。硫化メチルの生成機構としてなお

が考えられるかも知れないが、これは

の場合と異なり、気相における室温のメチルチオラジカルの反応性からみてまったく考慮する必要はないと思われる。

エタンの生成についてはその生成量が極めて少ないことから確実なことは言えないかも知れない。しかし実験の圧力範囲ではほとんど変わらない生成速度を示していることは、気相において(9)により生成しているものではないことを示すものと思われる。このことはメチル基の濃度が甚だ小さい本実験では十分考えられることでもあろう。一方、酸化窒素の存在でエタンの生成が認められなくなる事実は

のような分子機構によって生成しているものではないことを示している。おそらく吸着状態にある二硫化メチルが光吸収によりメチル基を生じ、このメチル基が Kasansky ら²¹⁾の言うような表

面移動を行なってエタンを生成しているのであるかも知れない。実験の圧力範囲が小さいので吸着量がほとんど変わらないとすれば一定量に近いエタンが生成する事実が説明できるようである。しかしこれらの点についてはもちろんまだ確実なこととは言えず、現在多孔性ガラスを用いて研究を行なっている。

以上で主たる生成物の生成過程についての考察は終わるが、次に反応系内で考えられるラジカルの安定性およびラジカル間の反応について若干考察をすすめることにする。まず、室温で分解しないメチルチオラジカルの主たる消滅過程が(8)であることはすでに異論がないところである^{10,12)}。 CH_3SS については

の ΔH° が約 77 kcal であることから室温で分解することは考えられず、また CH_2SSCH_3 についても

の ΔH° は 70~80 kcal になると考えられるので分解することはありませんと思われる。もっともこの過程は熱分解の研究⁹⁾では仮定されているが、チオアルデヒドは確認されていない。またこれら二つのラジカルとメチル基との反応(10)および(11)については、定常状態におけるこれらのラジカル濃度が極めて小さいことからまず無視できる程度のものであると思われ、メチル基の消滅過程として重要なものとはならない。なお、メチル基に無関係のラジカル間の反応として(12)~(15)が考えられるが、これらについては考察する必要はないと思われる。

4.2 初期過程

(0), (1)についてはここで繰返す必要はなく、(2)については論議する余地がないほど明らかであるので、(3)についてのみ考察することにする。さて、既述のようにメタンの生成にはまず(3)によるメチル基の生成がなければならないことは明らかであるが、残る問題は励起分子の何割ぐらいが(3)により分解するかということであると思われる。以下はそのための考察である。メチル基が消費される反応は(5), (6), (7), (9), (10)および(11)であるが、既述の理由で(10)および(11)を無視すると、メチル基と生成物の量的関係から

が成立する。ここで厳密に言えば既述のように、エタンの生成は(9)で示されるような純気相におけるものではなく表面が関与するものであるが、メチル基とエタンの量的関係については(9)を用いても差支えないと考えられる。さて、メチル基の量子収率から励起分子のうち、(3)によって分解するものの割合が求められることは明らかであるが、(16)および表2によって、二硫化メチルの圧力が 3 mmHg から 14 mmHg までのメチル基の量子収率を求めると 0.26 から 0.12 まで減少する。このように圧力が増加するとごくわずかではあるが量子収率が減少することは、衝突による失活によって自明であると思われる。以上のことから、二硫化メチルの室温における通常の気相光分解では、全励起分子のうち約 10~30% は C-S 結合の切断によって分解するものであると言えるようである。Jones ら¹⁰⁾は光増感分解の過程として(2)および(3)を考えており、(3)の起こる割合は全分解過程の約 20% であると述べている。彼らの実験は極低圧、高ラジカ

20) G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1952, 2198.

21) V. B. Kasansky, G. B. Pariisky, "Proceeding of the third international CONGRESS ON CATALYST", North-Holland Pub. Comp. Amsterdam (1964) Vol. 1, p. 367.

ル濃度のものであり、解析方法も異なるので簡単に対比して考えることはできないが、光分解の初期過程として C-S 結合の切断があるという点では一致している。この点だけをみれば、あるいは励起一重項状態からの分解はおそらく三重項状態を経由するの

ではないか²²⁾、ということにも関連するかも知れないが、もちろんまだ議論できる実験の段階ではない。

22) W. A. Noyes, Jr., I. Unger, *Pure. Appl. Chem.*, 9, 461 (1964).

硫 化 メ チ ル の 光 分 解^{*1}

(昭和 43 年 9 月 17 日 受理)

尾 頃 肇・稲 葉 哲 雄^{*2}

硫化メチルの光分解に対する時間、圧力、温度、アルゴンおよび酸化窒素の効果を研究した。主な生成物はメタン、エタン、メチルメルカプタンおよび二硫化メチルである。250°C 以上ではその他にエチレンと硫化水素が生成する。励起された硫化メチルの消滅過程は次のようである。

最後の反応は高温 (250°C 以上) のみで起こる。

1 緒 言

硫化メチルの光分解に関する研究はほとんど行なわれておらず、ことに速度論的な研究はまったく見あたらないようである。Haines ら¹⁾ はアンプル中の硫化メチルを光分解して、主としてメタンが発生することを報告しており、Miligan ら²⁾ は 2537 Å による液相光分解で二硫化メチル、メタンおよび少量のエタンを得ている。

$D(\text{CH}_3-\text{SCH}_3)=73.3 \text{ kcal/mol}^3)$ であることから、光分解の初期過程は簡単に C-S 結合の切断のみを考えやすいが、硫化メチルの分子構造からみて初期過程には、なお 2 通りの分子機構による分解が考えられるようである。一つはエタンとイオウが生成するもので、他はエチレンと硫化水素が生成するものである。本研究はこれらの点を明らかにすることを目的として行なわれた。

2 実 験

実験装置は気相光化学反応に用いられる通常のものである。光源は低圧水銀灯にフィルター (東芝 UV-25) を併用したものとした。硫化メチルは市販のものを使用した。市販の硫化メチルには不純物としてメチルメルカプタンおよび二硫化メチルが含まれているため低温蒸留法で精製し、さらにガスクロマトグラフによって硫化メチルのみを分取して使用した。カラムはリン酸トリクレジルを使った。試料圧は 10~160 mmHg, 実験温度は 25~300°C であり、反応終了後は反応管の温度を 350°C にあげて約

2 時間排気した。主な反応生成物はメタン、エタン、メチルメルカプタン、二硫化メチル、エチレンおよび硫化水素であるが、それらは水素イオン化式および熱伝導式のガスクロマトグラフによって分析した。炭化水素の分析にはシリカゲル (76°C, 150 cm), イオウ化合物にはリン酸トリクレジル (45~75°C, 450 cm) を用いた。

3 結果および考察

3.1 反応生成物

硫化メチルは 300°C までは熱分解をうけないが、400°C になると熱分解をうけてメタン、エタン、エチレン、硫化水素、メチルメルカプタンおよび二硫化メチルを生成する。したがって実験温度は 300°C までとした。

一方、光分解における主な反応生成物は温度によって異なるが、各温度を通じて常に生成するものはメタン、エタン、メチルメルカプタンおよび二硫化メチルであり、250°C からはさらに、エチレンと硫化水素が生成する。このほかにすべての温度においてごく微量の硫化メチルエチルの生成を認めた。また各温度を通じて水素の生成はみられなかった。各温度における主な反応生成物の生成速度と硫化メチルの圧力との関係を表 1 に示した。

表 1 から、まずメタンの生成について各温度ごとに試料圧との関係をみると、25°C においては圧力の効果はあまり認められないが、100°C で圧力の効果が出はじめ、さらに 250°C, 270°C, 300°C と温度が高くなるに従って効果が顕著にあらわれている。次に各温度について同一圧力 (たとえば $P=11 \text{ mmHg}$) のところで生成速度を比較すると、温度が高くなるに従ってその値も高くなっている。一方、エタンの生成速度についてみると、各温度を通じて硫化メチルの圧力の効果はあまり認められない。また 100°C まではエタンの生成は増加しているが、150°C から温度の上昇とともに減少している。次に照射時間と生成速度との関係をみると、25°C および 150°C においては比例関係があるのに対し 250°C ではそれが無い。次にメチルメルカプタンの生成速度につ

*1 この報文を「有機イオウ化合物の光分解の研究 (第 2 報)」とする。

*2 Hajime OGORO, Tetsuo INABA 大阪府立大学教養部化学教室: 堺市百舌鳥梅町 4 丁。

1) W. E. Haines, G. L. Cook, J. S. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5213 (1956).

2) B. Miligan, D. E. Rivett, W. E. Savige, *Aust. J. Chem.*, 16, 1020 (1963).

3) T. F. Palmer, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4661 (1962).