(日本化学会誌, 1975, (1), p. 171~173)

S, S'-ジフェニルジチオカルボナートの光化学反応機構

(1974 年 2 月 15 日 受理)

小瀬垣 公穂・近藤 修寿・津田 和一*

S, S'-ジフェニルジチオカルボナート〔I〕は光分解によってベンゼンチイルラジカルのみを生成し、このチイルラジカルによって重合が開始されるが、その動力学的結果は通常のラジカル重合と異なっている。その重合反応機構を解明するためシクロヘキセンとの反応を行ない、反応生成物からその重合機構について考察した。このさい、従来見いだされていなかったチオフェノールが反応系に存在することを発見するとともに、このチオフェノールが停止反応あるいは連鎖移動反応に関与することにより、〔I〕による光重合機構を反応論的に明らかにした。

1 緒 言

有機硫黄化合物の光分解では容易にチイルラジカルが生成し、それがラジカル重合を開始することはよく知られている¹⁾。津田・大津も²⁾ジベンゾイルジスルフィドが光化学的に容易にラジカル分解して、ベンゾイルチイルラジカルを生成し、ラジカル重合の開始剤となることを見いだした。

他方、チイルラジカルの反応性については数多くの報告がされているが、それらの多くはチイルラジカルの発生に他のラジカル発生剤を加えたり(たとえばチオールと過酸化物)、あるいは、ハロゲン原子ないしはハロゲン化合物存在下に反応を行なっている。その結果、反応系が複雑となり、チイルラジカルの反応性を直接検討することをむずかしくしている。

1969 年、Heine と Metzner³⁾ は、*p, p'*-二置換 S, S'-ジアリールジチオカルボナートが容易に光分解して、ジアリールジスルフィドを生成することから、チイルラジカルが反応中間体であると報告している。この結果から、S, S'-ジフェニルジチオカルボナート〔I〕を光化学的に分解すれば、ベンゼンチイルラジカル〔II〕のみが反応中間体として生成し、チイルラジカルの反応性を検討するのに最適の系であると考えられる。そこで〔I〕によるラジカル重合の動力学を検討したところ⁴⁾、〔I〕の光分解によって生じた〔II〕がラジカル重合を開始するとともに、〔I〕はジベンゾイルジスルフィドの場合と同様に²⁾、連鎖移動剤あるいは停止剤としても作用することを見いだした。しかしながらジベンゾイルジスルフィドを用いた重合反応における連鎖移動はポリマーラジカルのジスルフィド結合への攻撃とされているが、〔I〕ではそのような型の反応は考えられない。

一方、ジフェニルジスルフィドの光分解によって生成するチイルラジカルは、4-ビニルシクロヘキセンの 3-位の水素を引き抜かず、もっぱら二重結合へ付加するという報告もある⁵⁾。また他方、チオール類の重合反応におよぼす影響についても多くの研究がある。そこで〔I〕の光分解によって生じる〔II〕の反応性を検討すれば、チイルラジカルによる重合反応の特徴とされている開始反応とともに連鎖移動あるいは停止反応が同時に起こる点について明らかにしうるものと期待される。そこで〔I〕とシクロヘキセン〔9〕との光反応を行ない、〔I〕から生成する〔II〕の〔9〕に対する付加反応(すなわち開始反応)、置換反応、水素引き抜き反応(連鎖移動反応)および二量化反応などの反応性の検討を行なった。

2 実 験

2.1 S, S'-ジフェニルジチオカルボナートの合成

チオフェノールを水酸化ナトリウム水溶液へ加え、ついで 5°C 以下にたもち、かきまぜながらホスゲンのトルエン溶液を 3~4 時間かけて滴下し、その後 30~40°C に加熱して未反応のホスゲンを追い出す。反応液を水洗し乾燥後トルエンを留去する。析出した白色固体をエタノールで再結晶する。収率 30%, mp 40.8~41.9°C (文献値⁶⁾ 41~42°C), $\lambda_{\max}$ 227 nm (log ϵ 4.12), $\lambda_{\max}$ 260 nm (log ϵ 3.82) (エタノール中)。

2.2 S, S'-ジフェニルジチオカルボナートとシクロヘキセンとの反応

S, S'-ジフェニルジチオカルボナート 2.96 g (1.20×10^{-2} mol) とシクロヘキセン 60 ml をシクロヘキサン 260 ml に溶かし、窒素気流下、内部照射型 100W 高圧水銀灯(理工科学社製)で 72 時間照射した。少量の反応のさいは、バイレックス封管を用い、外部照射型水銀灯を用いて光照射を行なった。

2.3 生成物の分析

反応混合物から室温減圧下で溶媒を留去し、生成物はガスクロマトグラフィーで分離し、IR, NMR, およびガスクロマトグラフィーの保持時間で標品と比較同定した。

5) J. R. Schelton, A. E. Champ, *J. Org. Chem.*, 30, 4183 (1965)。

* 名古屋工業大学, 466 名古屋市昭和区御器所町

- 1) R. J. Kern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1382(1955); T. E. Ferington, A. V. Tobolsky, *ibid.*, 77, 4510(1955); T. Otsu, *J. Polym. Sci.*, 21, 559(1956); T. Otsu, K. Nayatani, I. Muto, M. Imai, *Makromol. Chem.*, 27, 142(1958).
- 2) K. Tsuda, T. Otsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 2206(1966).
- 3) H. G. Heine, W. Metzner, *Ann. Chem.*, 724, 223(1969).
- 4) K. Tsuda, K. Kosegaki, *Makromol. Chem.*, 161, 267(1972).

2.4 標品の合成

2.4.1 フェニルチオシクロヘキサン：チオフェノールとシクロヘキセンをシクロヘキサン溶媒で、80°C、5時間加熱し、ガスクロマトグラフィーで分離精製した。

2.4.2 3-フェニルチオシクロヘキセン [3]：シクロヘキセンに暗所、氷冷下、塩素を吹き込み、3-クロロシクロヘキセンを合成した。bp 44~47.5°C/22 mmHg (文献値⁶⁾ 59°C/29 mmHg)。ついでこれをエタノール中チオフェノールのナトリウム塩と反応させ [3] を得た。

2.4.3 3,3'-ビスシクロヘキセニル：文献⁷⁾にしたがい、エチルマグネシウムブロミドと 3-クロロシクロヘキセンから合成した。

2.4.4 シクロヘキセン、シクロヘキサン：常法により精製し、反応前再蒸留を行なって用いた。

2.5 生成物の定量

ガスクロマトグラフィーの内部標準法で行なった (Silicone SE 30, 20%, Carbowax 20 M, 10%, 各 4 mm×1 m)。

3 結果と考察

[1] と [9] の光反応終了後、反応生成物の分離、同定を行なった。その結果を (1) 式に示す。ここで、この反応は、パイレックスの光透過度と [1] の吸収波長を考慮すると、[1] のカルボニル基の励起によって反応が開始すると考えられる。

主生成物は [11] の [9] へ付加した [2] と [9] の 3-位へ置換した [3] である。少量得られる生成物はビスシクロヘキセニル [4]、チオフェノール [5]、ジフェニルジスルフィド [6] と微量のビスフェニル [7] である。二つの [11] が [9] に付加した 1,2-ビス(フェニルチオ)シクロヘキサンは得られなかった。またその他に少量ではあるが未確認生成物が存在する。

つぎに反応生成物の二次的反応について明らかにするため、[1] の光分解反応の経時変化をみたのが図 1 である。

付加反応による [2] の生成量をもっとも多く、ついで置換反応による [3] の生成である。また生成物 [4] と [6] の量は反応中ほとんど一定であるが [5] の量は反応の進行とともに少し減少する。このことは [5] は生成しても、二次的反応によって消費されることを示している。生成物と反応の経時変化から反応はつぎの式 (2) で進んでいると考えられる。

Fig. 1 Conversion of diphenyl dithiocarbonate and the amounts of reaction products with reaction time

- : Diphenyl dithiocarbonate
- : Phenylthio cyclohexane
- : 3-Phenylthio cyclohexene
- : Bicyclohexenyl
- ▲--- : Thiophenol
- △— : Diphenyl disulfide

まず、[1] が光照射によって励起され Norrish I 型のように、カルボニル炭素と硫黄の結合が切断されて、[11] と一酸化炭素になる。生じた一酸化炭素はただちに系外に出、[11] のみが [9] との反応を行なう。付加体 [8] は [9] から水素を引き抜き [2] となる。また [11] は [9] の 3-位から水素を引き抜き [5] とシクロヘキセニルラジカルを生成する。このシクロヘキセニルラ

6) M. L. Poutsma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 2162(1965).
7) A. Berlande, *Compt. Rend.*, 213, 484(1941).

ジカルは〔1〕との反応の他に、二量化により〔4〕を生成する。また〔5〕はこの条件下〔9〕へ付加し〔2〕を生成する。この反応から〔1〕が消費されたのちも〔2〕の量が増加し、〔5〕の量は減少する(図1)。〔6〕は〔11〕の二量化によって生成するが、この反応がかご内で起こったか、かご外で起こったかについては現在のところ明らかではない。生成した〔6〕の一部はふたたび分解して〔11〕となる。

以上の結果を Schelton ら⁵⁾の結果と比較するのは興味がある。彼らは〔6〕と4-ビニルシクロヘキセン〔10〕の光反応を行ない、〔11〕と〔10〕の付加体を38%、置換体を16.7%で得ている((3)式)。

〔1〕の反応では、付加と置換の比(〔2〕と〔3〕の比)は反応時間とともに変化しているが、彼らは反応時間を延長しても生成物比は変わらないと述べていることから、平衡に達したのちの収率と考えられる。そこで図1から、ほぼ平衡に達したと思われる60時間後の値で比較すると付加が55.1%、置換が16.3%となり、両者の比は77.2:22.8である。このさい問題となるのは〔5〕であるが、〔5〕と〔9〕の反応は図2に示したように進行している。

図1で〔5〕の量がそれほど多くないのは、一つには反応混合物からの〔5〕の分離、定量が実験操作上の問題から正確に行えないこと、もう一つは生成した〔5〕の二次反応によると考えられる。ここで見かけ上、〔2〕の生成量が〔5〕の減少量と一致しないが、図2から明らかなように、〔5〕と〔9〕の反応は比較的小さく、〔2〕の増加は生成した〔5〕によることが間接的に認められる。同様の結果は、〔6〕と〔10〕の反応でも見られるはずである。Schelton らの〔5〕は生成していないとの結果は、〔5〕がいったん生成して、二次反応を起こしたあとのため、捕捉できなかったことによるとと思われる。

Fig. 2 The amount of〔2〕by the photochemical reaction of thiophenol with cyclohexene

$$[\text{PhSH}] = 7.44 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

また、〔6〕と〔9〕の光反応を同条件で行なうと、付加体〔2〕と置換体〔3〕の比は76.3:23.7であった((4)式)。この生成

物比は、〔1〕と〔9〕の反応における比とほぼ等しく、また Schelton らの結果とも類似している。しかし上に述べたように、この値は二次的反応を含んでいるものであり、両者の比を正しく表わしているのは反応の初期状態の比である。そこで図1の付加体と置換体の初期の量を見ると、両者はほとんど変わらず、置換反応すなわち水素引き抜き反応が、付加反応と同じぐらい起こりやすいことがわかる。このように水素引き抜きによって〔5〕が生成しやすいこと、および〔5〕からふたたび水素が引き抜かれやすいことは、以前のジベンゾイルジスルフィド²⁾あるいは〔1〕⁴⁾による重合において硫黄化合物の量の増加にともなって連鎖移動が増加することをよく説明する。また、以上の点から、チルラジカルによる重合では生長反応以外に、連鎖移動、停止反応が起こり、それが重合速度を開始剤濃度の1/2次に比例させない結果をもたらすことは明らかである。

Mechanism of Photochemical Reaction of *S, S'*-Diphenyl Dithiocarbonate Initiator

Kimio KOSEKAKI, Shuji KONDO and Kazuichi TSUDA

*Nagoya Institute Technology; Gokisocho, Showa-ku,
Nagoya-shi 466 Japan*

Since *S, S'*-diphenyl dithiocarbonate〔1〕which initiated the photochemical polymerization easily decomposed into benzene thiyl radical,〔1〕was allowed to react with cyclohexene to clarify the reaction mechanism.

Photochemical reaction of〔1〕proceeded by the scission of carbonyl-sulfur bond and the produced benzene thiyl radical reacted with cyclohexene. From the reaction products, the reaction mechanism was clarified. In this case, thiophenol which was believed to be absent in the reaction products was found in the reaction mixture.

The initiation and termination mechanisms of the photochemical polymerization by benzene thiyl radical were thus clarified from the reaction products of〔1〕with cyclohexene.