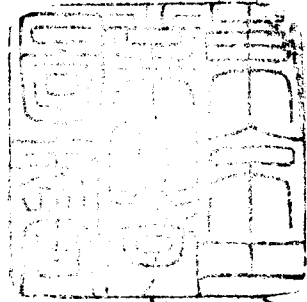


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ジチオエステル類の新しい反応とその高分子反応への応用
Title(English)	
著者(和文)	中井武
Author(English)	TAKESHI NAKAI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第239号, 授与年月日:1968年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大河原信
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第239号, Conferred date:1968/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

249



ジチオエステル類の新い反応
と高分子反応への応用

東京工業大学大学院博士課程

中井 武

東京工業 大学	250428
------------	--------

目次

序論	-----	1
本論	-----	9
第1章 ジチオカルバメート類およびザンテート類の光分解 反応	-----	9
1-1 はじめに	-----	9
1-2 感光性ポリマーモデルとして α -ジチオカルバメート 類の光分解と光重合触媒作用	-----	10
1-3 S-ベンゾイルジチオカルバメートの光反応と熱 反応の相違	-----	22
1-4 O-エチル S-ベンジルザンテートの光分解と光 重合に及ぼす効果	-----	41
1-5 感光性ポリマーモデルとして α -ザンテート類の光 分解と光重合触媒作用	-----	55
第2章 ジチオカルバメート基およびザンテート基を含む感 光性ポリマーの合成とその光化学的挙動	-----	66
2-1 はじめに	-----	66
2-2 ジチオカルバメート基を含む種々の感光性ポリマ ーの合成とその感光性, 光グラフト共重合	-----	68
2-3 ザンテート基を含む種々の感光性ポリマーの合成 とその感光性, 光グラフト共重合	-----	82
第3章 ジチオカルバメート基をもつモノマーの合成とその 重合	-----	89
3-1 はじめに	-----	89

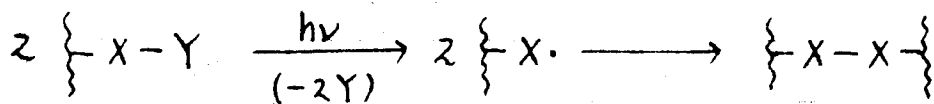
3-2	S-ビニル N,N-ジアルキルジチオカルバメートの合成と重合	----- 90
3-3	非プロトン極性溶媒中でのジメチルジチオカルバミン酸ソーダによるエチレンオキシドの重合反応 ——ジチオカルバメート基をもつエポキシドの合成の試み——	----- 101
第4章	ジチオカルバメート基による Anchimeric 効果	----- 116
4-1	はじめに	----- 116
4-2	1,2-ジクロルエタンと N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ソーダとの等モル反応における anchimeric 効果	----- 118
4-3	ポリ塩化ビニルとジチオカルバミン酸塩との反応におけるジチオカルバメート基の anchimeric 効果	----- 131
第5章	2つのイオウ原子と1つの窒素原子に囲まれた安定カルボニウムイオンの反応性とその Ambident 性	----- 139
5-1	はじめに	----- 139
5-2	2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニウム塩の親電子反応とその ambident 性	----- 141
5-3	種々のジメチルアミノ-ビス(アルキルチオ)カルボニウムイオンの構造とその ambident イオンとしての反応性の関係	----- 155
5-4	ジメチルアミノ-ビス(メチルチオ)カルボニウムイオンの ambident 性とその合成反応への応用	----- 169
5-5	2-メチルチオ-1,3-ジチオラニウムイオンとジチオカルバメートアニオンとの異常反応	----- 183
5-6	2-置換イミノ-1,3-ジチオラニウムの環異性化とエポキシドとの反応	----- 196

結 論	----- 208
實驗9部	----- 212
第1章	----- 212
第2章	----- 225
第3章	----- 232
第4章	----- 236
第5章	----- 241
引用文献	----- 256
發表論文	----- 267
謝 辭	----- 270

序 論

重クロム酸塩やジアゾニウム塩を含むゼラチンやポリビニルアルコールなどの皮膜が光照射を受けると、これら高分子の分子間に架橋がおこり溶剤に不溶となる。この原理は古くから知られ、写真印刷の感光技術として実用されたことは衆知のとおりである。しかしこのような感光膜はかなり不安定で、製膜して保存すると、短時間で変質し使用に耐えなくなるという重大な欠陥と共に、出来上がった膜面が弱く精巧な画面を大量に印刷するには多くの改良を要する実を含んでいた。一方、10数年前、米国の Eastman Kodak 社は、ポリビニルアルコールの桂皮酸エステル皮膜が光照射により架橋不溶化し、これが上記の欠陥をカバーする新しい型の感光性樹脂となることを明らかにした。これは桂皮酸が光照射により二重結合部が開いて分子間でシクロブタン環を形成するという、有機化学的には古くから知られている事実を、ポリビニルアルコールという高分子のエステル形で応用したものに過ぎないが、これを契機としてにわかに、新しい感光性樹脂の開発というものが世界的な関心をよびおこしたようである。それは一つには、多くの有機化学的知識の中には高分子架橋に適用せしめる原理が多数に残されていること、さらに一つには感光不溶化の原理は単に写真印刷という狭い分野ではなく、金属の精密加工、染色(捺染)、塗装、接着など限りなく広い分野に応用せしめる可能性を包蔵しているからである。

著者はこの時点において、わが国ではこれまでほとんど省みられなかった全く新しい型の感光性樹脂の開発という問題をとりに上げた。著者が選んだ感光不溶化の原理は上記のものとは違い、次式で示す形のものであった。



(~~~~~ は高分子の骨格または主鎖)
(-X-Y は感光性を生ずる官能基)

すなわち、第一に適当な感光性基が高分子に化学的に結合している形であり（感光剤の物理的混合ではなく）、第二に光照射によりラジカル分解して反応（架橋反応、 $-X\cdot$ ）を与えるような形のものである。このように光分解でラジカルを生成する感光性物質あるいは感光性基としてはいくつかが既に知られていたが、著者はこの分野では全く検討されていなかった化合物をとりあつた。

二価の硫原子は、酸素や酸素原子と比べて、3d軌道に電子をもち、比較的低いエネルギーで軌道間の電子遷移が可能であることが予想され、既にチオカルボニル基や、ジスルフィド類の光化学的特性に興味をひいている。著者は、ここで一般式 $-X-CS-S-$ で表わされるジチオエステル類をとりあつた。これは、上述のように、この結合が光感受性として興味ある結果が期待されるだけでなく、 $X=NR_2$ の場合のジチオカルバマート類、 $X=OR$ の場合のサニテート類は、ゴム^加の硫化促進剤、酸化防止剤あるいは農薬、浮遊選別などと関連し、工業的にもかなり著名なものである。光化学以外の分野——その合成や化学反応性など——はかなりの知見がえられているからである。

著者は、まずジチオカルバマート類 ($R-S-CS-NR'_2$)、サニテート類 ($R-S-CS-OR'$) の光分解反応を検討した。それらがどのような容易さでこの結合部で光分解をおこすか、その光分解に対して、RやR'の構造が如何なる影響をおよぼすか——これらの諸点は全く未知の分野であり、以後感光性樹脂の感光基として利用する上においても、更に広く、硫原子化合物の光化学の基礎的問題として重要な興味あるテーマと信じるからである。

光化学的解明の手段としては一般にスペクトルのような物理化学的手段が広く用いられ、それなりに多くの成果がえられてきた。実際に光分解の生成物をつかむことは必須の問題であるにもかかわらず、その困難さのためによく知られていなかった。著者は、これらのジチオエステル類の光分解反応において、物理化学的方法（スペクトル法、アイソトープラベル

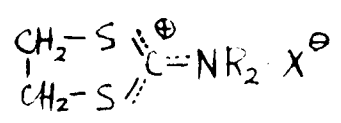
法), 有機化学的方法(生成物の分離・確認), さらに高分子化学的方法(重合反応の解析)などを組み合わせ, 上記の問題をほぼ解明するに成功できた。すなわち, R, R'の種類によってやや異なるが, ジチオカルバメート類, サニテート類は近紫外部の光照射により比較的容易に $-CS\cdots S-$, または $S\cdots R$ 部がラジカル開裂をおこし, 遊離ラジカルを生成する機構が明らかとなった。当然期待されるように, ジチオカルバメート類, サニテート類は種々のビニル化合物の光重合に対して, 優れた開始剤となることも判り, また同時にこれらが「光照射」という特殊条件下で異常に大きな連鎖移動を示すなど重合反応に関連した新しい知見がえられたのも収穫であった。

さて, このように $-S-CS-NR_2$ または $-S-CS-O-$ 構造の感光基としての性能が明らかになれば, 次は, この構造をどのようにして高分子化するかという問題になる。このためには, 著者らの研究室でこれまでいろいろ手掛けている高分子反応についての知識を活用して, ポリスチレン, ポリビニルアルコール, 繊維素などに活性なハロゲン原子を導入し, あるいは $NaSCSNR_2$, $KSCSOR'$ 類を作用させる方法を用発し, 多数のジチオカルバメート型あるいはサニテート型オリマーの合成に成功した。また $RS-CS-NR_2$ の NR_2 部の高分子化として, ポリエチレンジイミドに $RS-CS-$ 基を導入する方法を確立した。このようにしてえられた高分子誘導体は, ジチオカルバメート基あるいはサニテート基を化学的に結合しているため, 期待通りビニルモノマーの光重合を開始する能力を示し, 光グラフトポリマーを効率よく与える方法がいられた。そして一方, これらをフィルム(膜)の形で用いるのが最初の目的である感光性樹脂となり, 光照射された部分が容易に架橋・不溶化し, その感光性はポリビニルアルコールの桂皮酸エステルがこれを上回るものであった。

著者のこれらの研究成果は, 著者の研究室の他のグループによって, ポリ塩化ビニルにジチオカルバメート基を導入するまでに拡張された。これはポリ塩化ビニルがもつとても安価かつ重要な工業用樹脂であること, 従来非及

応性といわれたその塩素が穏かな条件で効率よく求核置換反応を受けた最初の例として、実際的にも学問的にも重要な意味をもつものである。

著者は、更に、共重合反応によりポリマ中に任意の割合でジチオカルバメート基を導入する=とをめぐり、イオン重合性モノマーとしてエポキシ基をもつジチオカルバメート化合物を、ラジカル重合性モノマーとしてS-セニルジチオカルバメートととりあげ、その合成を検討した。まず前者の目的は達せられなかったけれども、その途中にたまたまジチオカルバミン酸塩が均一条件でエポキシドの開環重合の触媒になりうるという面白い事実が見つかり、その触媒性、重合機構を詳しく解明する=とができた。一方、S-セニルジチオカルバメートは真空熱分解という新しいセニル化法により、1,2-ジクロロエタンから2行程で効率よく合成され、その重合性、共重合性が詳細に検討する=とができた。また、この研究は、上記の目的を達成させたばかりでなく、途中に(A)式で示されるような安定なカルボニウム塩の発見に導かれ、これは著者の以後の研究の展開に次の2つの意味できわめて重大であった。

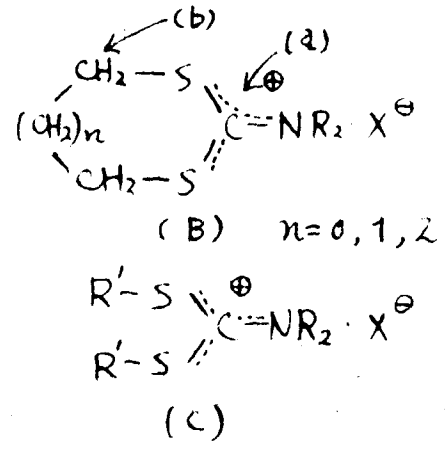


一つには、ジチオカルバメート基による anchimeric (A)

効果に因りてである。すなわち、1,2-ジクロロエタンと NaSCSNR_2 との等モル反応において、(A)型の塩を生成する=と、これとこの塩とを置換体であるエチレンビス(ジチオカルバメート)の生成比が、用いる溶媒の種類によって、大きく変化するという興味ある事実が見つかり、この事実を手掛かりとして、ジチオカルバメート基による anchimeric 効果——一つのジチオカルバメートが置換されると、それが分子内置換反応を起して、カルボニウム塩(A)を生成して、これがさらに SCSNR_2 とより速く反応して置換体を与える——という概念に導かれた。この考え方は、先述したポリ塩化セニルの NaSCSNR_2 に対する異常反応性の原因を解説する上で重要である。詳細な事はなお検討中であるが、この anchimeric 効果の考え方に判明される。一つのジチオカルバメート基が導入されると、それに対して隣接する

位の塩素原子（したがってそれに結合してゐるγ位の炭素原子）が活性化され、反応がポリマーの主鎖に沿つて、順々に進行するといふ珍しい反応の促進効果が明らかにされた。このような高分子の主鎖に沿つて求核置換反応における anchimeric 効果がみとめられたのは初めての例であり、それは単に学問的興味ばかりでなく、ポリ塩化ビニルにこのような活性中間体を介して新しい置換反応をほどこしこゝろ可能性を和発するものとして実用的にも広い応用が期待されるのである。

他の一つは、高分子化学の問題と分離して、カルボニウム塩(A)の有機化学における新しい活性中間体としての興味である。最近、安定化されたカルボニウムイオン⁺の発見とその興味ある反応が次々に報告され、有機化学における一つの活発な領域となりつつあるが、ここで述べた(A)型のカルボニウム塩は今までほとんどその反応性に関しては知られていない形、すなわち2つの酸素原子と1つの窒素原子に囲まれた安定カルボニウムイオンの例である。そこで著者はその反応性を系統的に研究するために、カルボニウム塩(A)をその環系モログである(B)や、(C)で示される同様のカルボニウム塩に拡張し、これらの求電子的反応性を詳しく検討した結果、これらのカルボニウムイオン⁺の正電荷は中心炭素(a)だけ

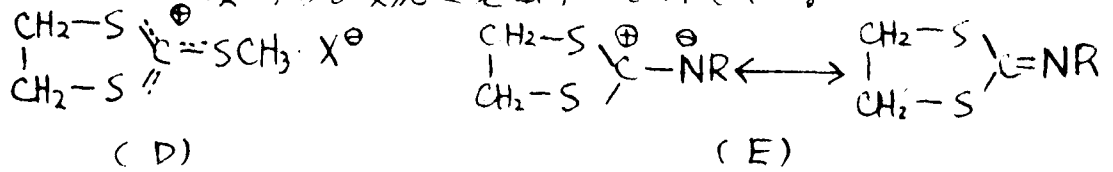


だけではなく、環内にも広く非局在化し、そのため種々の求核剤に対して、これらの反応点(a)および(b)の2つの位置で反応をおこすといふ、いわゆるその ambident 性が証明された。そして、これらのカルボニウムイオン⁺の ambident イオンとしての反応性は、

その構造(環の大きさ)および攻撃試薬である求核剤の種類によつて、大きく影響されることが明らかにされた。更に、これらの求核剤との反応の中には、合成化学的に興味ある多くの新反応が見出されたのである。

この新しいカルボニウム塩の発見とその反応性は、更に多くの応用と発

展が期待されるわけで、著者らは、これらの結果から、ヘテロ原子に用いられたカルボニウムイオンの反応性という更に大きな研究テーマに導かれ、目下検討中であるが、その一つとして本論文では (A) のイオウホモログである (D) であるところのイオウ原子に用いられたものについて、その面白い異常反応を見出したので、それについて述べ、更に (A) の類似体 (E)、すなわちこのイオウ原子と $\ominus NR$ に用いられたと考えられるものにまで拡張展開させ、これについてこの興味ある反応を見出すことができた。



以上述べたように、著者が新しい感光基をもつ高分子の開発を目的として、ジチオエステル類の光分解反応の研究から出発して、ヘテロ原子に用いられたカルボニウムイオンの反応性という一見全くかけ離れた研究テーマに展開させていったことが図示すると次頁のようにあらわされる。

この図よりあらわさるやうに、以下述べる研究の内容は、もちろん不明の点も多く、今後の解明を待たねばならないものであろうが、著者はここで有機化学的知見の高分子化学への導入、高分子化学から有機化学へのフィードバックを試みたつもりである。常にこの二つの領域の融合に心掛けた。思うに学問の進歩とともに、とかく各学問分野はそれぞれの立場で専門化の傾向が強くなっていく傾向にある。そして個々の専門領域が進む程、その中間領域は見捨てられ、孤立化し、それは大きな空白となって各分野の進歩を阻害するものもある。境界領域の化学、異種分野の交流・融合は今後の重要な問題となることを確信するからである。

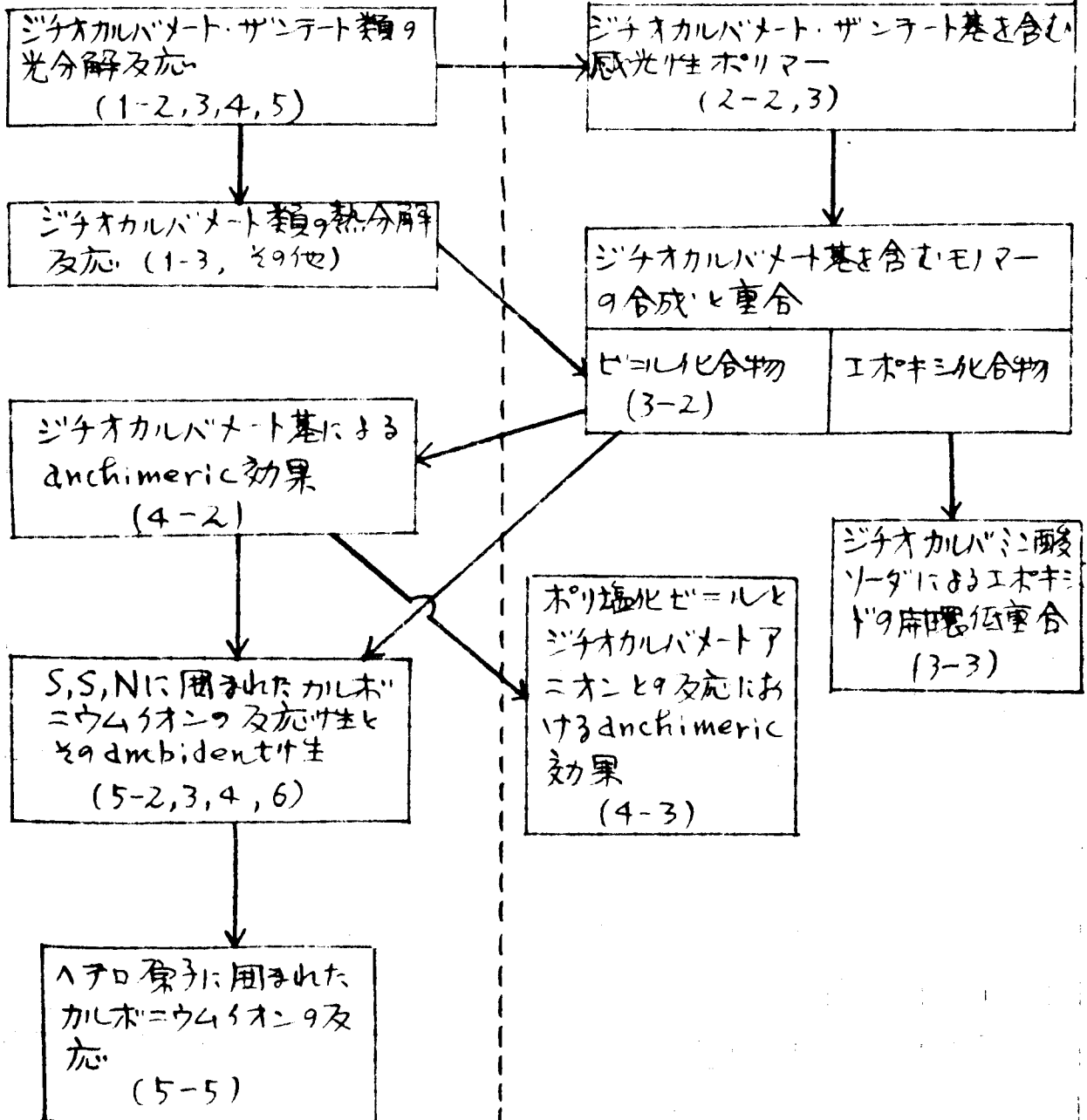
そして著者が本研究を遂行するにあたって常に可能なかぎり保ち続けた立場は、それは不徹底であったけれども、すべからぬえらした実験結果を考慮するより mechanistic な見方をとったことである。そしてある反応の機

研究の展開

()内の番号は本論中の章 節を示す。

有機化学領域

高分子化学領域



8
構を考えるとき、出来るだけより想像の領域をせばめようと実証的態度をもち続けようとした。これは、この立場をとることに伴って、次の段階への hypothesis (作用仮説) を容易にたてることができた、更にその中から新しい研究テーマが生まれることを信じてからである。本研究において、1,2-シクロエタンと NaSCSNR_2 との昇電子反応という単純な反応の詳しい mechanistic な解析から、次の段階への突破口が大きく広がったことは、このよい例であろう。

本論

第1章 ジチオカルバマート類およびザニート類の光分解反応

1-1 はじめに

大津らは、以前、テトラエチルチウラムジスルフィド (TETD) を開始剤として、スチレンを重合させた後、メチルメタクリレート (MMA) あるいはアクリロニトリル中、光照射することによって、ブロック共重合体を生成すること¹⁾ およびポリスチレンと TETD をベンゼン中、加熱することによって、ポリマー当り約4個のジチオカルバマート基 (-SCSNEt₂) を含んだポリスチレンをつくり、これを MMA 中、光照射することによって、グラフト共重合体を得たこと²⁾ を報告した。しかし大津らは、光で開裂して新しいビニルポリマーの枝のつける個所は判然としないと述べている。この中にしても、これらの結果から、ジチオカルバマート基が何らかの光反応を起すことは確かなようである。

そこで、著者の研究室では、官能性高分子化合物に関する研究の一環として、高分子反応を用いて、積極的にジチオカルバマート基を導入することと考え、新しい感光性ポリマーの開発に着手することにした。

ところが、このモデルとなる低分子のジチオカルバマート系化合物の光化学的研究は、全くない。そこで、著者はまず、これらのモデル化合物の光化学的研究を行うことにした。これまで数多くの有機化合物、特にカルボニル化合物の光化学反応が報告されているけれども、有機イオウ化合物の光反応の大部分が、ジスルフィド、モノスルフィド、チアルカプタンおよびチオケトンに関するもので³⁾、本研究に着手した段階では、その他のイオウ化合物の光化学的研究はほとんどなされていない状態であった。

著者は、感光性ポリマーモデルという観点から、未開拓のジチオカルバマート系化合物の光化学的研究の必要性を痛感し、ジチオカルバマート類 (R-SCSNR₂) およびそれと類似構造をもつザニート類 (R-SCSOR') の光化学的挙動を検討した。

この研究を遂行するにあたって、次の諸点を考察した。

(i) 2種の化合物の中で、その熱分解に関しては、これまで報告されていないものがある。よって、光反応では、その生成物、分解機構が熱反応と如何に異なるかという点。

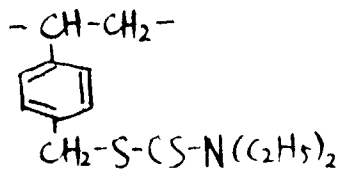
(ii) 化合物の構造が、光反応の反応速度と生成物に如何に関係するかという点。これは、感光性ポリマーモデルという点から、極めて重要な問題である。

(iii) 2種の化合物のビニルモノマーの光重合における効果、特に重合開始効果、連鎖移動反応など。

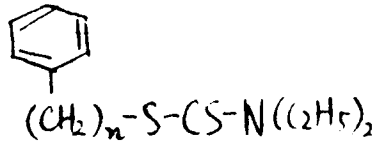
以上の結果を次に4節に分けて述べる。すなわち1-2では、感光性ポリマーモデルとしてのジチオカルバメート類、1-3では、S-ベンゾチアルジチオカルバメート、1-4では、S-ベンゾルエチルサニテート、そして1-5では、感光性ポリマーモデルとしてのサニテート類について、その光分解反応、ビニル光重合における効果などについて述べる。

1-2 感光性ポリマーモデルとしてのジチオカルバメート類の光分解と光重合触媒作用

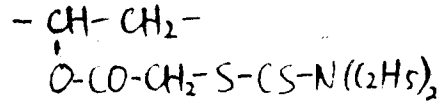
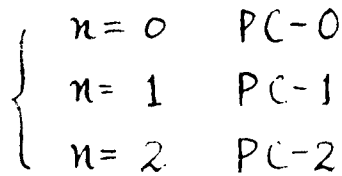
著者の研究室では、さきに⁴⁾新しい感光性樹脂としてのポリスチレン、ポリビニルアルコールの側鎖にジチオカルバメート基をもつポリマー (I), (II) など合成し、その感光性、光グラフトの幹としての効率などを調べた。著者らは、ジチオカルバメート基がいろいろな形式に結合したポリマーへ拡張するための基礎研究として、次に示す (III), (IV) のような6種の低分子モデル化合物を合成し、その光化学的挙動を比較検討するにわたった。(III), (IV) とともに $n=0$ では、 $-S-$ が不飽和基に共役し、 $n=1$ では光切断した場合の $-CH_2\cdot$ が不飽和基に共役するが、 $n=2$ ではいさしも、そのような共役が関与しない系であり、光化学的に異なった挙動が期待される。これらのモデル化合物について、その光照射によるスペクトル変化、光分解生成物、ビニル光重合における効果などを検討した。



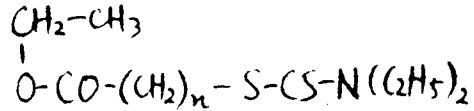
I



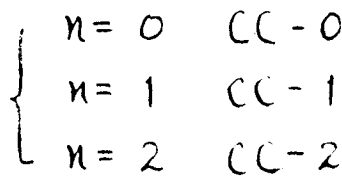
III



II



IV



1-2-1 モデル化合物の合成とスペクトル

6種モデル化合物は実験の部で詳述するが、相当するハロゲン化合物と、 $\text{NaS}(\text{CSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ (以下 NaTC と略記) の反応により合成し、精製した。合成は、オリーブ褐色容器中で行った。光による分解を防いだ。このうち、 PC-2 、 CC-0 、 1 、 2 は文献に記載がないが、その構造は元素分析、既知化合物への誘導、紫外、赤外吸収スペクトルなどで確認した。各化合物のエタノール溶液の紫外吸収スペクトルを、図1-2-1および表1-2-1にまとめた。 PC 、 CC 系とも $n=1, 2$ はほとんど同じ吸収を示し、 $n=0$ の場合とかなり異なっている。 $n=1, 2$ の場合に見られる $250 \text{ m}\mu$ 付近と $280 \text{ m}\mu$ 付近の2本の吸収は、溶媒を n -ヘキサニに変えても、ほとんどその位置は変化しないことから、 $\pi-\pi^*$ 遷移に基づくものと考えられる。(図1-2-1のスケールではあらかちないが、 $\lambda_{\text{max}} 330 \text{ m}\mu$ 、 $\log \epsilon_{\text{max}} 1.8$ に $n-\pi^*$ 型の吸収がある。) このように $\pi-\pi^*$ 型吸収が2本にわかれることは、テトラメチルチオ尿素、チオベンゾジアゾレンなど系でも認められる現象で、 $-\bar{\text{S}}-\text{C}=\text{S}$ (S 共役) と $\text{S}=\text{C}-\bar{\text{N}}-$ (N 共役) が互いに交叉共役の順序にあると、両

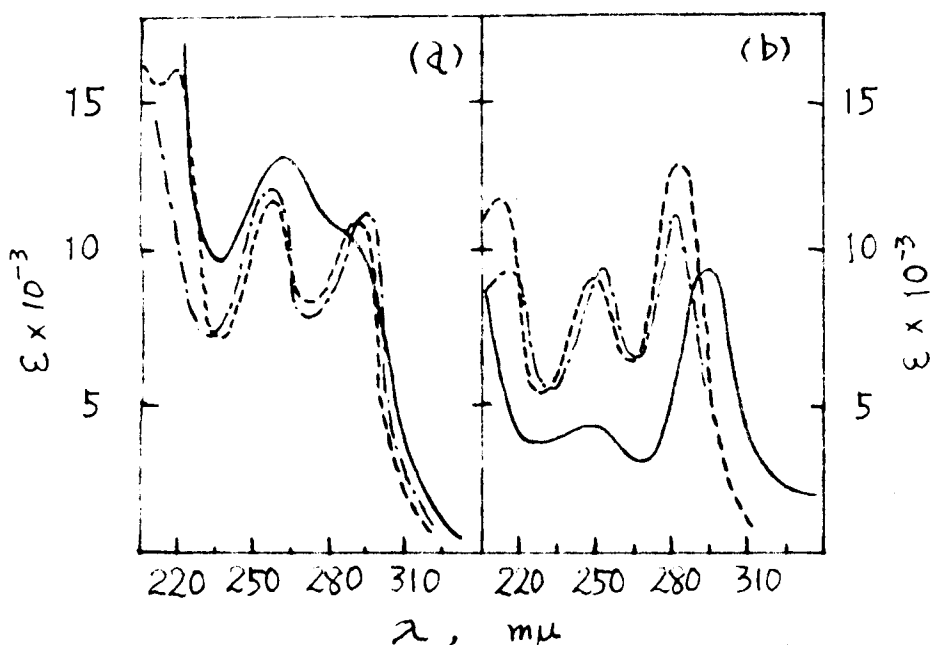


図1.2.1 PC, CC系化合物のUV吸収 λ と ϵ (エタノール)

(a) — : PC-0 - - - : PC-1 - · - · : PC-2

(b) — : CC-0 - - - : CC-1 - · - · : CC-2

表1.2.1 PC, CC系化合物のUV吸収 λ と ϵ

化合物	C ₂ H ₅ OH		n-ヘキサン		
	$\lambda_{max}, m\mu$	ϵ_{max}	$\lambda_{max}, m\mu$	ϵ_{max}	
PC-0	248.0	12500	245.5	13000	
	270.0	9950		280.0	5000
PC-1	220.5	16000	223.5	17000	
	253.5	12000		252.0	11000
PC-2	279.0	11000	282.0	9500	
	224.5	12000		227.0	11000
CC-0	253.5	12000	252.0	10000	
	281.0	11000		283.0	9100
CC-1	245.0	4800	247.5	5200	
	297.0	9900		297.5	9900
CC-2	214.5	11000	217.5	11000	
	248.2	8600		249.0	8100
CC-2	279.0	11000	281.5	9900	
	220.5	8600		223.8	10000
	250.5	8900		250.0	9700
	280.0	10000	282.0	11000	

る。これは $n=4$ に立体障害が分子 $i=2$ の共役系が分離した結果ではなからと考へる。これに Janssen⁵⁾ が指摘したように、チオ尿素、チオアミドのような N 共役系をもたない系で常に $275 \text{ m}\mu$ 付近に、また N をもたないチオカルボニル系の化合物では、 $250 \text{ m}\mu$ 付近に吸収が認められる事実から、 $n=0$ の場合も $250 \text{ m}\mu$ 付近の吸収が S 共役、 $280 \text{ m}\mu$ 付近のものが N 共役の遷移に基づくとして解釈する。Koch⁶⁾ はこの帰属を逆にしていたが、その後 Janssen の系統的研究の結果、この帰属の方がより正しいと示された。 $n=0$ の場合に大きく異なるのは、さらにフェニル基やカルボニル基が参加した結果であろうが、明確なことは不明である。

1-2-2 紫外線照射によるスペクトル変化

各モデル化合物をエタノール溶液 (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観測した。しかしこれでも短時間の照射により吸光度の急速な減少が認められるが、PC、CC系ともに $n=0, 1$ のときに激しく、 $n=2$ の場合変化がややゆるやかである。また $280 \text{ m}\mu$ 付近の吸収に比べ、 $250 \text{ m}\mu$ 付近の吸収の変化がややゆるやかである。また PC-1 においては、照射直後に $245 \text{ m}\mu$ 付近に新しい吸収が生じ、次に急速に減少していくのが特異的である。この原因はわかっていない。後述するが、相当するカンテート類の光反応の場合にも、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-S-CS-O}_2\text{H}_5$ の場合のみ最初に不安定な中間体と思われる吸収があらわれる事実と同様である。

この照射実験は 10^{-5} mol/l の希薄溶液で、しかも透明石英セル中という特殊条件下のものである。後述のように、光分解の速度と、これらの光重合促進剤としての効力を関係づけたらうとする場合、重合条件に近い状態で光照射を観測する必要がある。表 1-2-2 は重合に用いたと同じ規格ガラス封管中 10^{-3} mol/l の濃度で照射した場合の結果である。速度の測定には、変化の大きい N 共役の遷移による吸収波長を用い、第 2 行に示した。第 3 行の表

表1.2.2 硬質ガラス管中、紫外線照射による分解速度
(溶媒: エタノール)

化合物	測定波長 (μm)	照射濃度 $\times 10^{-3} \text{ mol/l}$	分解速度定数, k' min^{-1}
PC-0	275	0.95	0.16
PC-1	279.0	1.09	0.099
PC-2	280	1.01	0.094
CC-0	297	0.96	0.12
CC-1	287	1.10	0.12
CC-2	279.5	0.81	0.092

度で照射したものを、希釈して測定した。 $\log(-\log T)$ を照射時間に対してプロットするとほぼ直線がえられるので、分解は1次速度式に従うものと見做し、その傾斜より、速度定数(見かけの) k' を求め、第4行に示した。

$$-d[C]/dt = k[C]I = k'[C]$$

このときは、先の場合よりもはるかに分解がおそい。尤も $n=0, 1$ で速く、 $n=2$ のときにおそい傾向があらわれている。

つぎに試料を四塩化炭素溶液として、赤外用食塩板の固定セルに入れ、15 cm の距離から紫外線照射し、赤外吸収スペクトルの変化を調べた。その結果、PC系は全部、CC-1, CC-2では1~2時間の照射で認められるほどの変化は起らない。しかしCC-0だけは、図1.2.2に示すように光照射によって、 2040 cm^{-1} に鋭い吸収があらわれ、これは時間とともに増大していく。これがカルボニル sulfide (COS) の特性吸収であることは、別に合成したCOSの赤外(気相)吸収と測定する事によって確かめた。またこのような現象は、後述するガンテート類の光分解では、常に認められる。要するに、CC-0のみは、光照射によってCOSが発生するような分解反応

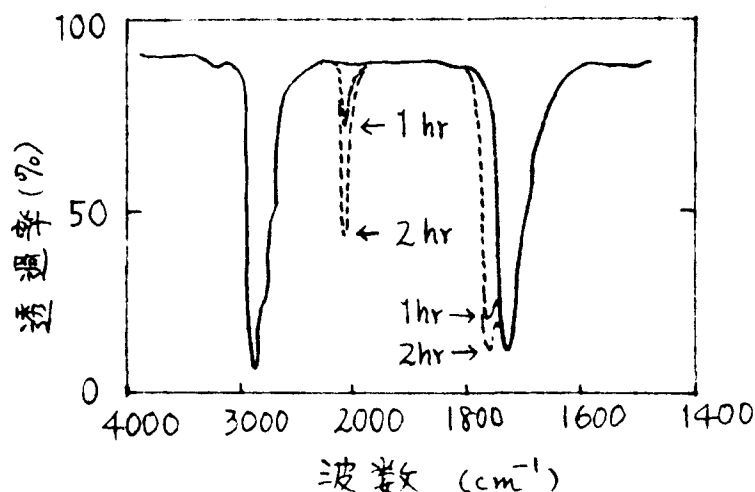
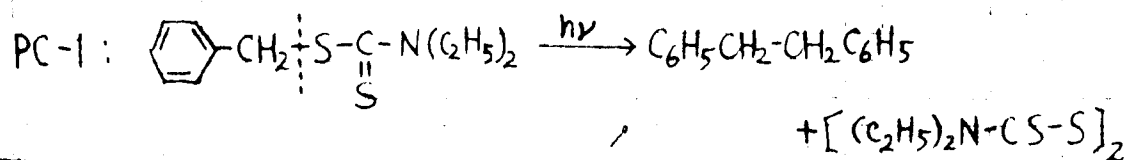
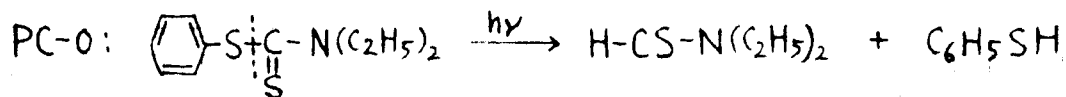


図1.2.2 CC-OのUV照射によるIR吸収スペクトル変化
四塩化炭素溶液 (0.1 mmセル)

が起っていることがわかる。

1-2-3 光分解生成物の検索

ごく希薄溶液の場合でなければ、光分解の速度は低速で、また熱分解の伴が生じることがあるため、ガスフロマトグラフィーを使用しなかった。光分解生成物の完全な分離は不可能であるが、主たる切断がどの結合において起るかを知るために、分解生成物の検索を行なった。これは1~2%のベンゼン溶液中、窒素気流中、100 W 高圧水銀灯により内部照射を行ない、以下減圧蒸留その他で分離を試みた。結果をまとめると次の通りである。実線は光切断の位置を示す。



ただし、 $S-(SN(C_2H_5)_2)$ に由来する生成物は単離する=とができなかった。おそらく2量化したテトラエチルチウラムジスルフィド (TETD) が生成し、これが更に複雑な分解を行うものと思われるが、TETDの光分解生成物についてはまだ明確な報告がない。

PC-2: PC-0と同様に、N,N-ジエチルチオホルムアミドを約30%の収率でえた。更にメルカプトニ臭の強い留分が微量ながらえられた。これは、 β -フェニルエチルメルカプタンと考えているが、メルカプタン、ベンジエート等の結晶性誘導体はえられなかった。また微量ながら、 $C_{14}H_{13}$ の組成をもつ mp 121.5 ~ 123 °C の炭化水素をえた。従来、 β -フェニルエチルメルカプタンは極めて不安定で、容易に脱硫する=と⁸⁾が知られているので、これも2次生成物であろうが、その構造は不詳である。これらの結果から判断して、光切断はS-CS結合部で起ると考えられる。

CC-0: 照射後、減圧蒸留して、N,N-ジエチルチオホルムアミドを、60%の収率でえた。更に、前記の紫外線照射による赤外吸収スペクトル変化の観察によって、カルボニルスルフィドを検出した。よって、光分解は、S-CS結合部で起るとは確かである。

CC-1: (イソプロピルエステルに付いて行、た⁴⁾) 照射後、減圧蒸留すると、bp 100 ~ 130 °C / 6mmHg, n_D^{20} 1.5065 なる留分を約30%の収率でえた。このものは、別途合成したフェニル酸イソプロピルと赤外吸収スペクトルはほぼ一致し、またこれより得た酸アミド (mp 152 ~ 154 °C) はその標品との混融において降下がみられなかった。一方、TETDを単離操作中、TETDが熱分解⁹⁾して生成した $(C_2H_5)_2NH \cdot H(SN(C_2H_5)_2)$ (mp 78 ~ 80 °C) を約25%の収率でえた。これらの結果は、光切断がPC-1と同様に、HC-S結合部で起るとを示す。

CC-2: 照射後、減圧蒸留すると、低収率ながら、N,N-ジエチルチオホルムアミドをえたが、それ以外には一定の物質は単離する=とができなかった。

結合エネルギーから考えて、光切断はC-C結合ではなくて、C-S結合部で起るの1は当然であるが、 $n=0, 2$ の場合と、 $n=19$ の場合とで29のように異なるのは、生成ラジカルの共鳴安定化が第1の要因であろう。いよほにして、ジチオカルバメート類が紫外線により比較的容易に切断し、ラジカルが生成する \Rightarrow とは確実である。

1-2-4 ビニル光重合触媒作用

このように光によりラジカルを生成するならば、これらの化合物はセニルモノマーの光重合促進効果を示すはずであり、そしてジチオカルバメート基を含むポリマーは光グラフトの幹となり、感光性樹脂となりうるはずである。^{*} スチレン (St) およびメチルメタクリレート (MMA) をモノマーとして光重合を行ない、重合率-時間の関係をプロットすると、図1.2.3, 図1.2.4がえられた。重合方法は実験の部に記してあるが、各図とも無触媒の場合を実線で画いてある。これから、いずれの場合も明らかに重合促進効果を示し、MMAはスチレンに比べ、はるかに速い重合速度を示している。これらのジチオカルバメート類による重合促進効果は、ラジカル開始にもとづくが、励起分子からのエネルギー移動によるかまはつきりさせておくことは、感光性ポリマーモデルとしては、重要な問題であるが、次の3つの事実から、ラジカル機構が支持される。

- (i) 先述したように、光分解生成物はC-S又はS-C結合のラジカル切断でよく説明できる。
- (ii) PC-1, CC-1存在下のMMAの光重合において、いわゆる平方根則 (重合速度 \sim [開始剤濃度]^{1/2}) が直線関係にある \Rightarrow と) が成立する。
- (iii) 後述するが、一種の触媒の光分解速度の平方根が、重合速度とおおよそ直線関係にある。(図1.2.5 参照)

全体を通じて重合率-時間は直線関係をほぼ満足しているが、PC-0の場合は、St, MMA いずれの場合も直線からはずれ、初期には速い速度が

^{*} PC, CC類化合物を増感剤とする光重合については、TETD類を用いたTobolsky¹⁰⁾, 大津ら¹¹⁾の報告があり、MMAの場合、TETDは促進剤であると同時に重合抑制剤としても作用することを論じている。

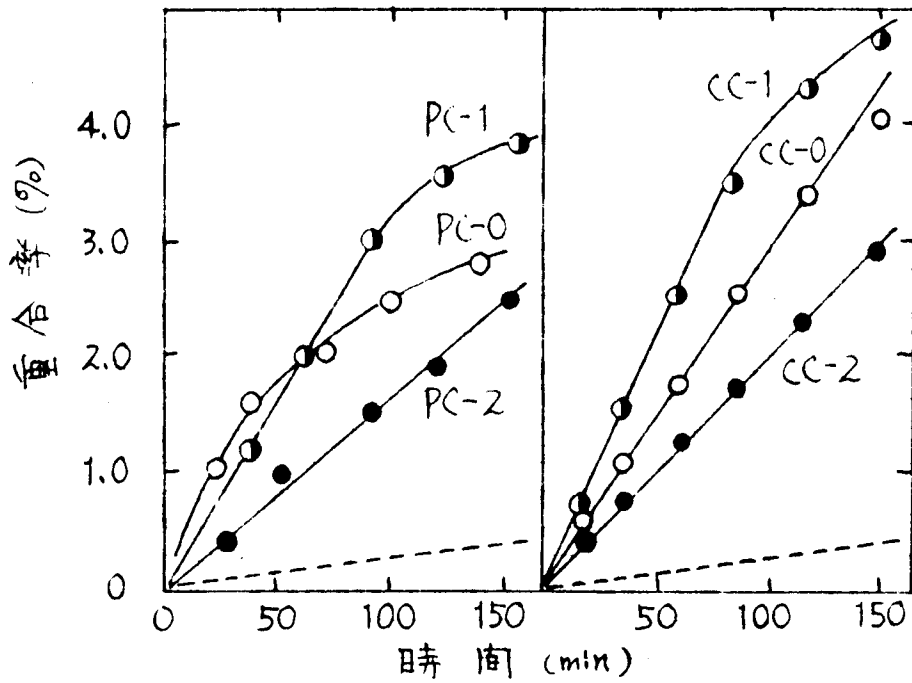


図1.2.3 スチレンの光重合

触媒濃度 ($\times 10^3$ mol/L) : PC-0 1.63 ; PC-1 1.90 ; PC-2 1.73

点線は無触媒,

CC-0 1.96 ; CC-1 1.72 ; CC-2 1.64

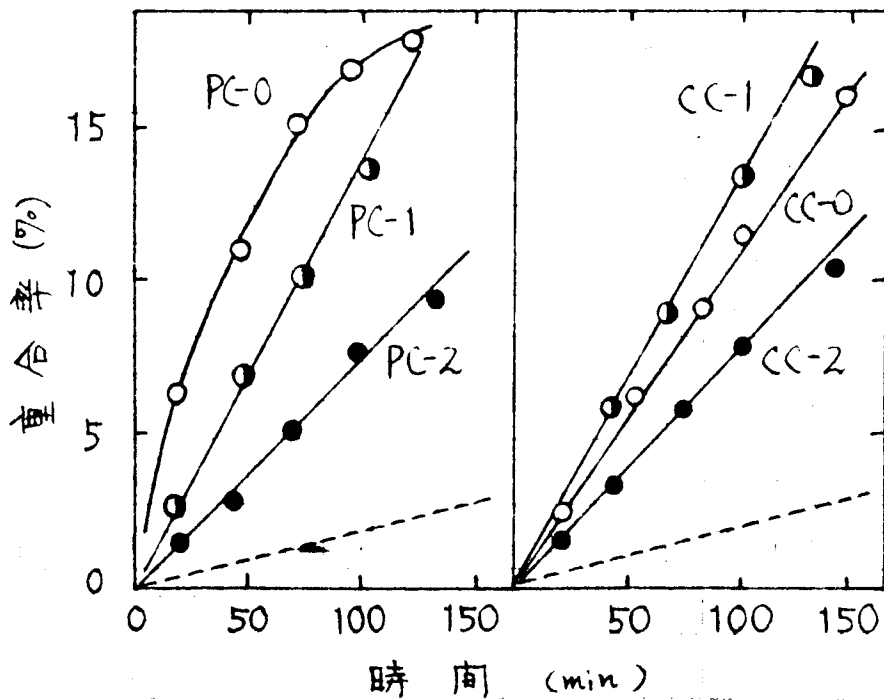


図1.2.4 MMAの光重合

触媒濃度 ($\times 10^3$ mol/L) : PC-0 1.51 ; PC-1 1.80 ; PC-2 1.55

点線は無触媒,

CC-0 1.63 ; CC-1 1.63 ; CC-2 1.58

急速に低下する。これは $P(-O)$ が他に比べ極めて光分解しやすいため、分解により生じたチオフェノール重合禁止作用がその主な原因と考えられる。この重合率曲線から初期における重合速度を求め、これを各促進剤の紫外吸収スペクトルから求めた見かけの分解速度 (表 1.2.2) の平方根に対してプロットすると 図 1.2.5 が得られる。だいたい直線に近い関係が St , MMA のおちの場合にも成立している。重合速度の大小にはもちろん、ラジカルの生成速度のほかは、生成ラジカルの種類、すなわちそのラジカルの重合開始効率が関係し、また触媒への連鎖移動の様式なども影響を及ぼすはらである。ここで各促進剤の分解の容易さ、生成する C ・および S ・ラジカルの活性、ポリマーラジカルと促進剤との反応性などを、各化合物の極性、生成ラジカルの安定性などの点から考察しても、重合速度が、 $n=0, 1, 2$ の順序を満足するためには、促進剤の分解の容易さが律速段階となるのであるが、図 1.2.5 の結果はこれを実験的に支持することになる。

一方、ジチオカルバマート類存在下の光重合における連鎖移動反応については、 $PC-1$, $CC-1$ についての大河原、山科ら⁴⁾の結果があるので、その一部を引用してある。触媒濃度をかえて、MMA の光重合を行い、えられたポリマーの $[\eta]$ から重合度 \bar{P}_n を求め、Mayo 式に従って、触媒に対する連鎖移動定数 C_s を求めた。 $1/\bar{P}_n - 1/\bar{P}_0$ (\bar{P}_0 は無触媒光重合の重合度) と $[Cat.]/[M]$ ($[M]$ は MMA の濃度) をプロットすると、図 1.2.6 がえられた。 C_s 値が非常に大きい場合、このような取扱いには問題もあるが、一応このようなしてえられた直線の傾斜から、 C_s 値を求めると、 $PC-1$ では 4.8, $CC-1$ では 10.7 と極めて大きな値を示した。これは光重合という特殊な状態における連鎖移動であり、通常の熱重合の場合と異なり、光励起された触媒分子への移動と考えるべきかもしれない。

以上の結果から、ジチオカルバマート基は光により比較的容易に分解し、 $C-S$ 結合が切断されること、この $C-S$ 結合のおちが切れ易いのは、

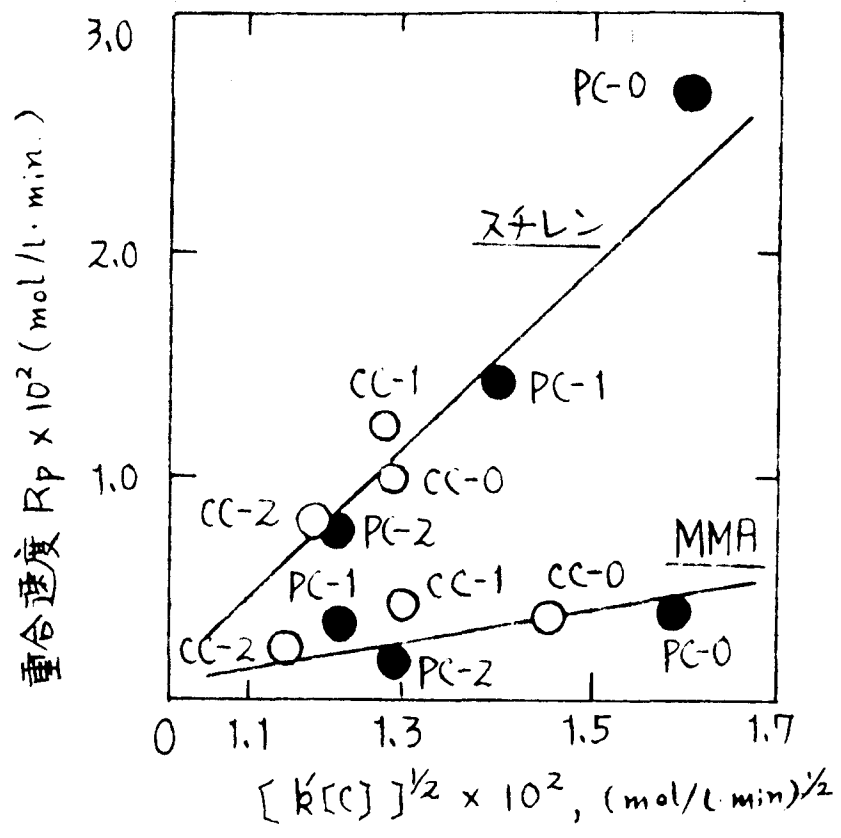


図1.2.5 ジチオカルバマート類の分解速度と重合融媒能の関係

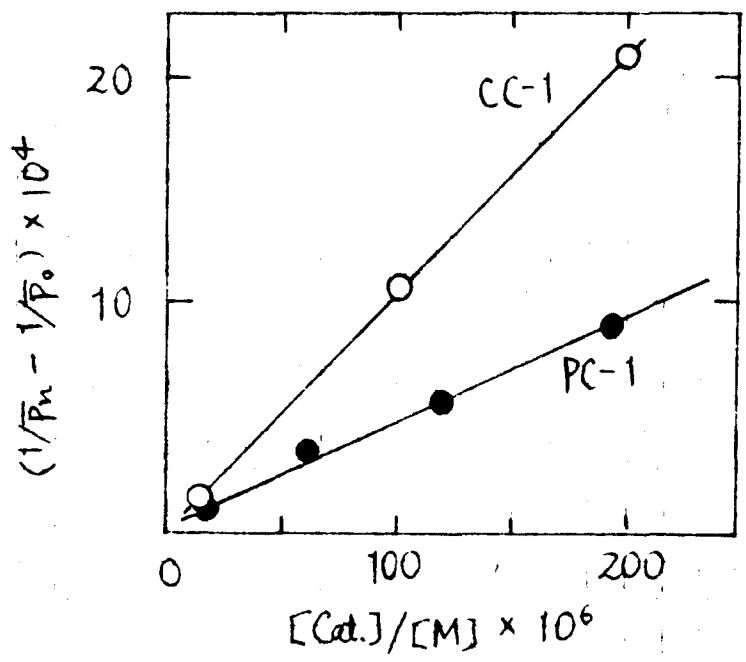
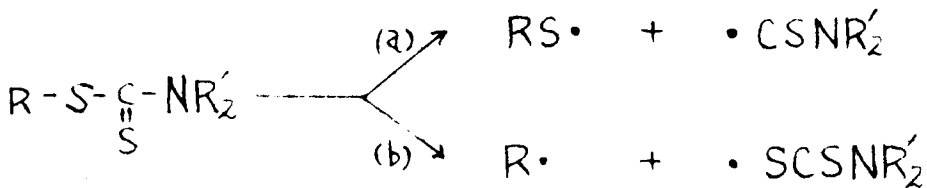


図1.2.6 連鎖移動定数の決定 (MMA)

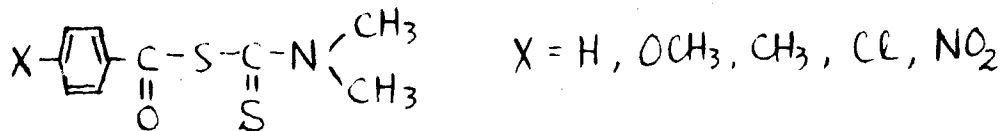
構造により左右されるが、いずれの場合も生成ラジカルは、ゼニル重合開始能を持つことが明らかである。したがって、これからモデル化合物に相当する結合様式でジチオカルバメート基を含むホリマーは、感光性樹脂として利用できるはずである。

1-3 S-ベンゾイルジチオカルバメートの光反応と熱反応の相違

前節では、ジチオカルバメート類は、その光分解の挙動が、その構造によって異なることを述べた。すなわち、この種の化合物の光による切断形式として、次の (a), (b) の2つがある。



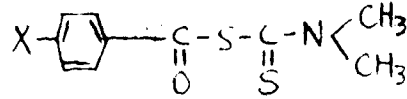
本節では、構造と光分解の挙動との関係をより詳しく研究するために、S-ベンゾイルジチオカルバメートをとりあげた。また次の5種の置換S-ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカルバメートを合成し、その熱分解、光分解、ゼニル重合(熱および光)におよぼす効果等を調べた。



1-3-1 合成とスペクトル

S-アシルジチオカルバメートの合成は、これまで数報が報告されている。¹²⁾ 著者らは、5種の置換S-ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカルバメート三酸ソーダを無水エーテル中、室温で反応させて合成し、これらは熱に対して不安定なので、再沈殿(クロロホルム-石油エーテル)によって精製した。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、ジチオキサン溶液の紫外・可視吸収スペクトルを表1.3.1に示した。

表1-3-1. 置換 S-ベンザイル N,N-ジメチルジチオカルバマート



X	融点, °C (decomp)	IRスペクトル*3 $\nu_{\text{C=O}}, \text{cm}^{-1}$	UVスペクトル(ジオキサン) $\lambda_{\text{max}}, \text{m}\mu (\log \epsilon_{\text{max}})$
H	58 ~ 59*1	1690	245 (4.00), 286 (3.46) 396 (2.47)
Cl	85 ~ 87	1670	259 (4.37), 288 ^S (4.19) 400 ^S (2.55)
NO ₂	82 ~ 84	1661*4	274 (4.21), 350 ^S (2.77)
OCH ₃	77 ~ 79	1665	286 (4.50), 396 (2.47)
CH ₃	85 ~ 86*2	1707	264 (4.29), 286 ^S (4.20) 396 (2.47)

*1 文献値 mp 59°C

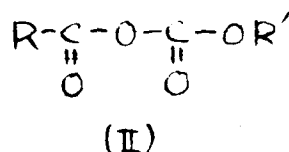
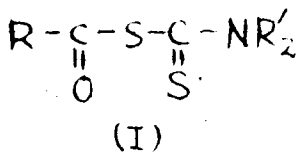
*2 文献値 mp 78 ~ 80°C

*3 CCl₄ 溶液

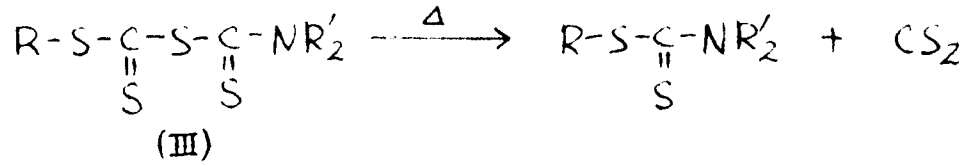
*4 CHCl₃ 溶液

1-3-2 熱分解反応

S-アミルジチオカルバマート (I) の熱分解生成物については、古く Braun^(12a) は、酸アミドと=硫化炭素であると報告している。その後、Tarbell, Scharrer⁽¹³⁾ は、分解生成物については同結果をえ、その分解機構については、I が混合カルボニル-炭酸無水物 (II)⁽¹⁴⁾ と構造が似ていることから、II と同様の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=とを見出している。しかし、同氏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。



一方、加治¹⁵⁾は、チオカルバモイルチオカルボナート(Ⅲ)およびその関連化合物の熱分解を研究し、その生成物の詳しい検索から同様な環状遷移状態説を提唱している。



そこで著者は、S-ベンゾイルジチオカルバメート類の光分解反応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り必要が生じ、以下述べる動力学的研究を行った。

各種のS-ベンゾイルジチオカルバメートの熱分解は、ジオキサン中、窒素雰囲気下、70~90°Cの油槽中で行い、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を確かめた。分解速度は完全に一次反応速度式に従い、求められた反応速度定数長を表1.3.2に示した。

表1.3.2 置換S-ベンゾイルN,N-ジメチルジチオカルバメートの熱分解速度 (溶媒: ジオキサン)

置換基	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

置換基効果を探るために、79.5°Cにおける Hammett プロット¹⁶⁾を、
 図1.3.1に、さらに未置換体及 α CH₃O 体による Arrhenius プロット
 を図1.3.2に示し、そこから得られた活性化エネルギー ΔH^\ddagger 、活性化
 エンタルピー ΔS^\ddagger を表1.3.3に示した。

表1.3.3 活性化エネルギー ΔH^\ddagger と活性化エンタルピー ΔS^\ddagger

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

以上の実験事実より次の諸点が明らかとなった。

- i) 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より影響を受けない。従って、反応は完全な単分子分解反応である。
- ii) 核のp位に電子吸引基を導入するとともに、熱分解速度は明らかに加速される。これはN原子上の電子対がカルボニル炭素への求核的攻撃を示唆する。この事実は、Tarbell's¹³⁾によって見出されたトリエチルアミンの触媒性を説明する。Hammett プロットは直線を示し、その勾配より、反応定数 $\rho = +0.50$ と求められた。
- iii) Tarbell'sの提唱した環状遷移状態説が正しいならば、当然活性化エンタルピーは、大きな負の値を示すはずである。表1.3.3よりわかるように、未置換体、OCH₃ 体と、 ΔS^\ddagger は負の値であり、置換基による速度変化には、エンタルピー項が大きくなる。この事実は、Tarbell'sの機構を支持するものである。この活性化エンタルピーと他の4員環遷移状態機構を説明する反応の活性化エネルギーと比較してみると、たとえば、phenyl benzanilimino ether の Chapman 転位¹⁷⁾では、 $\Delta S^\ddagger = -7.2$ e.u. であり、bis(4-chlorophenylthiocarbonate) の Schönberg 転位¹⁸⁾では、 $\Delta S^\ddagger = -12.6$ e.u. 等である。

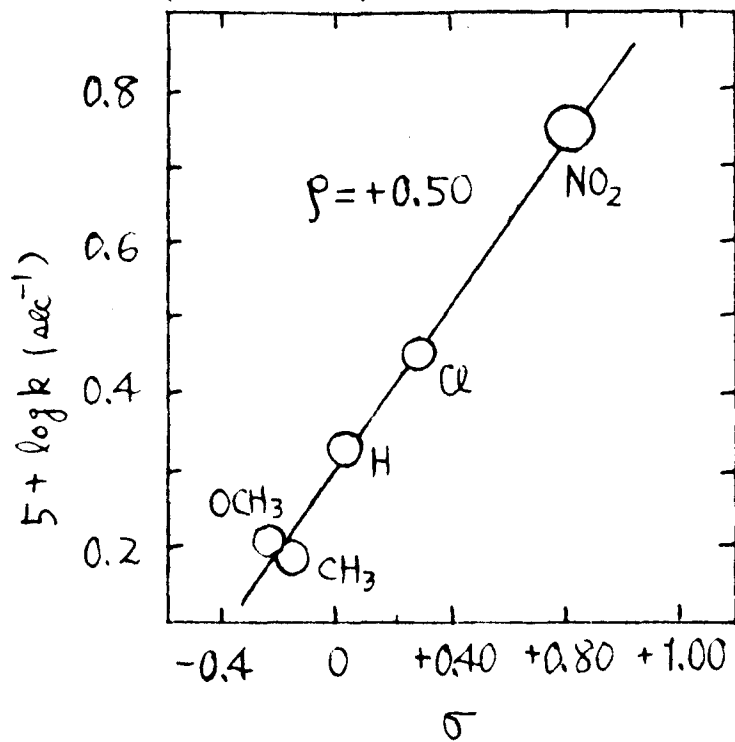


図1.3.1 熱分解反応における Hammett プロット
(溶媒: ジオキサン, 温度 79.5°C)

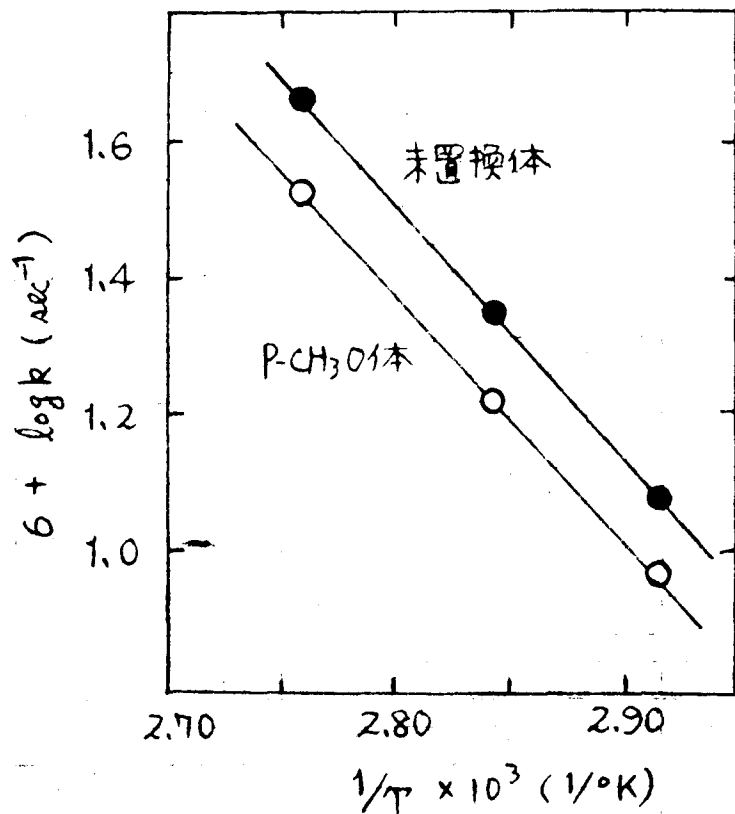
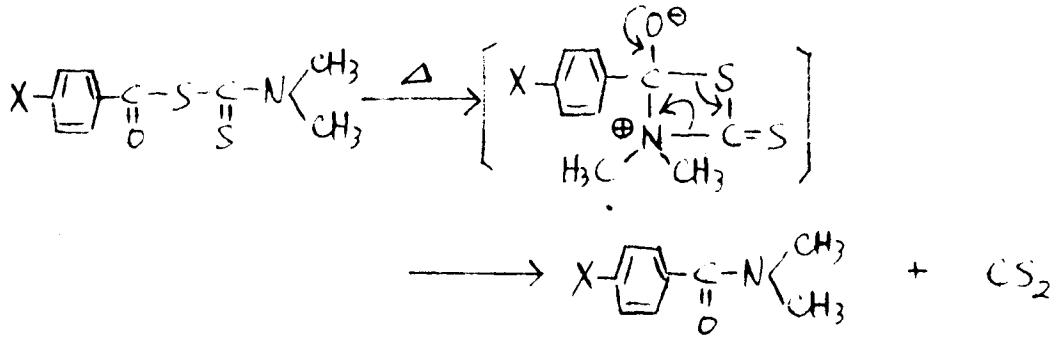


図1.3.2 熱分解反応における Arrhenius プロット

iv) 次に、N原子に結合した2つのメチル基の影響であるか。たとえば、N-モノメチル体とN-ジメチル体との半減期を調べると、前者はニプロヘキサニ遷流下(80°C)で、3.5時間¹¹⁾であるのに、後者は79.4°Cで、93.2時間と、メチル基の影響が極めて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くなることを示している。すなわち、 ΔS^\ddagger が増大し、分解速度が小さくなることを示している。

以上の結果より、 δ -ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカルバマートの熱分解は、Tarbell'sの提唱したN原子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)として解釈できる。



1-3-3 光分解反応

(2) 光照射によるスペクトル変化と分解速度

δ -ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカルバマート(以下BDTCと略記)の ω 位の置換体をエタノール溶液($\sim 10^{-5}$ 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、そのスペクトル変化を調べると、これまでのPC系、CC系のジチオカルバマート類のいおれよりも、急激な吸光度の減少がみられた。そこで、各種BDTCをジオキサニ溶液(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溶液(3%, 層厚2 cm)で3000 Å以下の光をカットし、15 cmの距離から高圧水銀燈で照射し、熱分解の場合と同様に、吸光度の減少より、その分解速度を測定した。(図1.3.3)



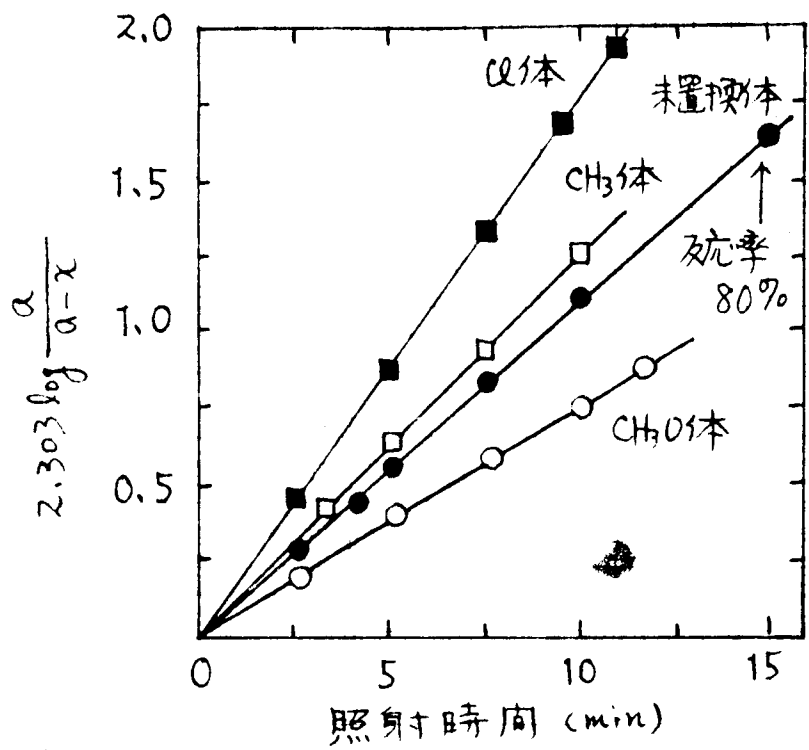


図1.3.3 各種BDTCの光分解反応 (ジメチルサニ溶液, 27°C)

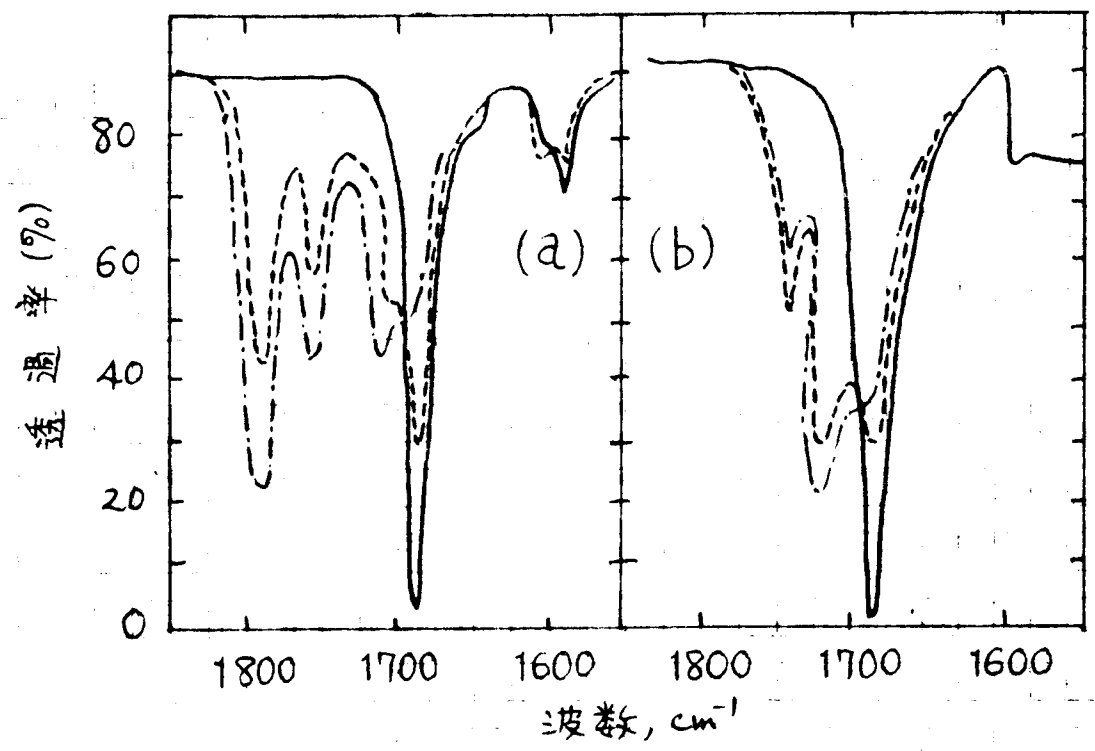


図1.3.4 UV照射によるBDTCのIRスペクトル変化 (20°C)

- (a): Cu_4 溶液 - - - - ; 60 min, ———— ; 90 min.
- (b): CS_2 溶液 - - - - ; 30 min, ———— ; 90 min.

図1.3.3に示したように、各種BDTCは分解率80%まで完全に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。

置換基： $OCH_3 < H < CH_3 < Cl$

次に、試料を四塩化炭素および二硫化炭素溶液とし、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、 $1800 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の領域を前頁に図1.3.4と示した。これは、二硫化炭素の生成（ 2300 cm^{-1} 付近に鋭い吸収がみられるはず）がみとめられなことは、熱分解とちがった反応が起きていることを示す点で、重要である*。光照射により、 $C_2H_5OClO_2SNEt_2$ の場合にみられたCOSの生成（ 2040 cm^{-1} に吸収がみられるはず）がBDTCでみとめられなことは、 $CO-S-(S-N(CH_3)_2)$ ラジカルの生成は考えられな。光照射により新しく現われる吸収や吸収波長の移動について明確な判断は難かしいが、四塩化炭素と二硫化炭素との差異は、 1790 cm^{-1} （ホスゲンの生成に由来する）にある吸収だけで、分解の仕方は両液中ほとんど同じと考えられる。

(b) 光分解生成物の検索

以上のスペクトル変化の観察から、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期待できる。この種の化合物が熱に対して極めて不安定なため、分解生成物の完全な分離・確認は不可能であるが、主たる光切断がどの位置で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、おおよそ2~3%の溶液で窒素気流中、100W高圧水銀燈により内部照射装置を使って行なった**。まず最初の実験で、反応容器の端に、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、いかなるガス状物質も認められなかった。反応温度は熱分解反応を避けるために、 $10 \sim 15^\circ C$ 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、おおよその間に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1.3.4に示す。

* 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。

** 冷却系には3%フタル酸水素カリ水溶液を循環させて、 3000 \AA 以下の光をカットした。

表1.3.4 BDTC の光分解生成物の分離

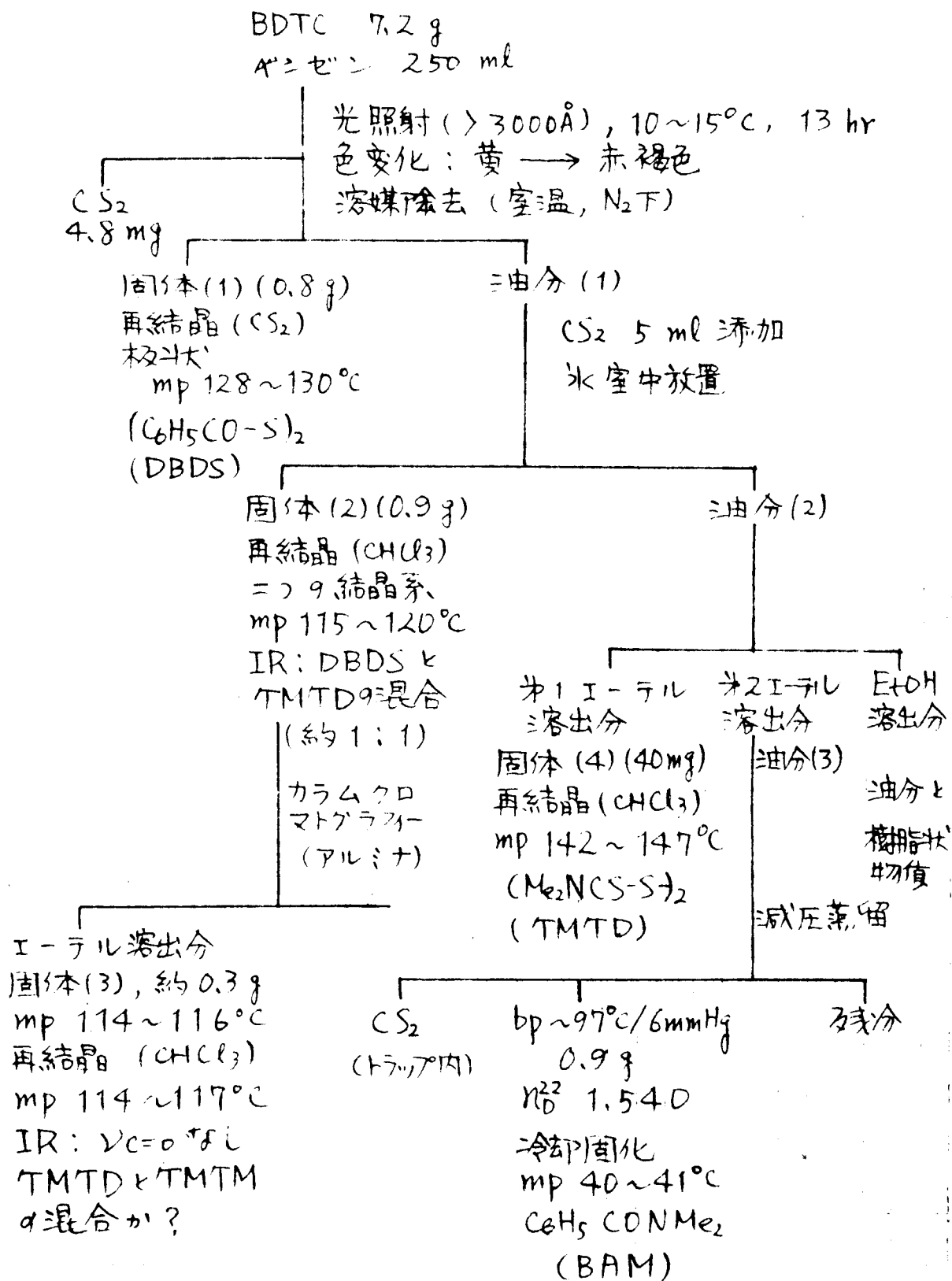
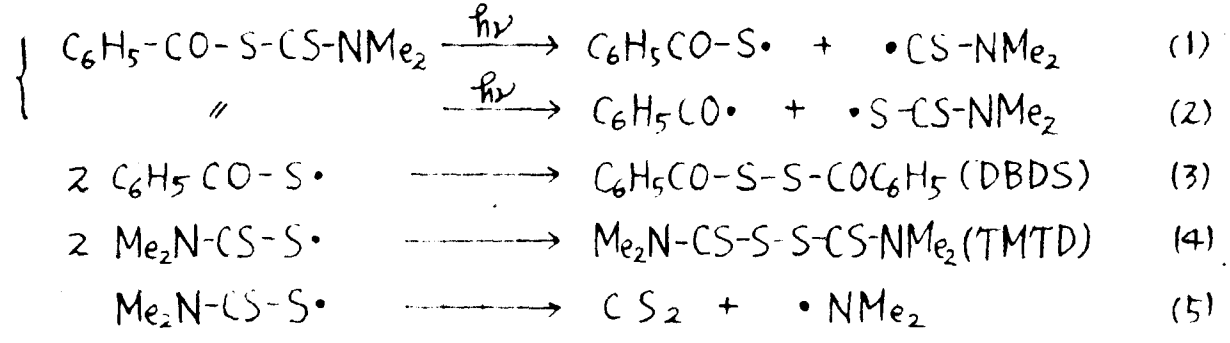


表1.3.4より明らかに光分解生成物は、熱分解の場合と多少とは異なっていることがわかる。詳細は実験の部に記すが、主生成物としては、ジベンゾイルジスルフィド (DBDS) (収率 ~ 25%)、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD) (~ 9%)、微量の二硫化炭素を確認した。未反応のBDTCは、分解操作中、熱分解して、N,N-ジメチルベンツアミド (BAM) (~ 17%) と二硫化炭素とで回収した。

(c) 分解機構

以上の結果および次に述べる重合開始能に関する結果は、次に示すように、OC-S および S-CS 結合のラジカル的な光分解による反応として理解することができる。



各ラジカルによる水素引き抜きや停止反応のしくみは省略したが、分解速度が分解率 80% 以上においても完全に 1 次式に従うことから、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よいと思われる。DBDS の生成は、式 (1) による開始、TMTD の生成は、式 (2) による開始の結果と考えることに無理はない。DBDS の生成量より、TMTD の生成量より多いことは、この場合光分解反応は、式 (2) よりも式 (1) の方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、開始が式 (1), (2) のいずれがより起り易いかに重大に影響するようである。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-S}\cdot^{19)}$ および $\text{Me}_2\text{NCS-S}\cdot^{20)}$ はその共鳴安定化によって、水素を引き抜くことは考えられない。また前節において $\text{Me}_2\text{NCS}\cdot$ の水素引き抜き反応を述べたが、DBDS の生成から考えれば、チオホルムアミドの生成は当然期

(反応雰囲気は生気と N_2 のちがいはあつか)。このような大きな相違がどうして生じたのかは説明できない。ここではその相違点のみを以下列挙しておく。

i) 著者らの結果では主生成物であった $C_6H_5CO-S-S-COC_6H_5$ (DBDS) を、Tarbellらは全く見えない。しかし、同氏は、 $C_6H_5CO-S-C(S)NHMe$ の光分解ではこれを主生成物として見ている。

ii) 同氏が主生成物の1つとして単離した新しい型のビニルフィート $C_6H_5CO-S-S-C(S)NHMe_2$ (mp. $112.5 \sim 117.5^\circ C$) は、著者らは確認していないけれども、これは表1-3-4中の固体(2) (mp $115 \sim 120^\circ C$; 著者はDBDSとTMTDの混合物とみなしたものを)が赤外吸収スペクトル(実験の部参照)と融点からみて、これに相当するかもしれない。

iii) 同氏が単離した C_6H_5COOH は、 N_2 ガスを通して光照射した著者らの条件では、みとめられなかった。

iv) 同氏の提出した分解機構では、 $Me_2N(CSS \cdot)$ ラジカルによる誘発分解を考えているが、先述したように、著者らの光分解速度の測定結果から、この機構は支持しがた。また、誘発分解(b)によって生成したと考える C_6H_5COOH がかなり見出されているのに、その対となる生成物TMTDが全く認められないことは不合理である。

1-3-4 ビニル重合におよぼす効果

このように光によりラジカルを生成するならば、これらの化合物はビニル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、以下の重合実験を行った。

(a) 熱重合反応

熱重合は光を遮断して、 $60^\circ C$ 、塊状で行った。無触媒、BDTC添加、ABIN* とBDTC添加の3つの場合について示した結果を表1-3-5に示す。

* ABIN: アゾビスイソブチロニトリルの略称

表 1.3.5 MMAの熱重合 (塊状, 60°C)

添加剤	BDTC濃度 x10 ³ (mol/L)	時間 (min)	収率 (%)	重合速度 x10 ² (%/min)	[η]	\bar{P}_n x10 ⁻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 ^{*1}	0.84	90	4.69	5.21	3.25	9.98
"	2.65	60	3.27	5.46		
"	2.73	90	4.90	5.44	3.01	9.12
"	4.90	60	3.29	5.43	3.32	10.50
"	4.90	90	5.09	5.65		
ABIN ^{*1}	——	60	2.80	4.67	3.56	11.02
"	——	90	4.76	5.29	3.63	11.30

*1 ABIN濃度: 1.0×10^{-3} mol/L
 *2 数平均重合度 (実験の部参照)

前述したBDTCの熱分解機構では、熱重合開始能はもってないと考えられるが、結果はおおむねか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、いくつかのラジカル分解が起こ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1.3.5のように、重合速度 $R_p \sim [BDTC]$ 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、重合抑制作用のなこともわかる。熱分解において、おおよそのラジカル分解の割合でラジカル解離が起こっているかは次式から計算される。

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

R_i : 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 (23) の報告値を用いると,
 $[BDTC] = 2.01 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のとき, $R_p = 2.02 \times 10^{-5} \text{ mol/l}\cdot\text{sec}$ である
から, $R_i = 3.99 \times 10^{-11} \text{ mol/l}\cdot\text{sec}$ 。今, BDTC 1分子から, 2つのラジ
カルが生成し, その開始効率が 50% と仮定すると,

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

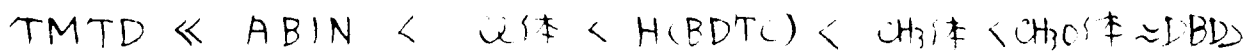
これをジオキサニル中の 60°C における熱分解速度定数 $k_d = 2.35 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$
(図 1.3.2 より外挿して求めた) と比較すると, BDTC の熱分解の約 1% が
ラジカル分解していると考えられる。

要するに, BDTC の熱分解には 2 つの経路がある。1 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, 異なる種の連鎖反応の開始により, 拡大エドヒンゲル検知
できるラジカル切断がある。

(b) 光重合反応

重合法は常法に従った。置換 BDTC およびその光分解生成物である
DBDS*, TMTD による結果を表 1.3.6 に示した。

重合促進効果は次の順に大きくなる。



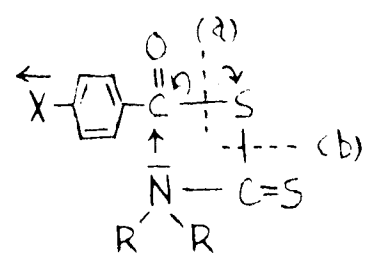
ここで注目されるのは, 光分解速度の最も速い CH_3O 体が, 触媒能の最も大
きく, 分解の最も速い C_6H_5 体が, 触媒能の最も小さいものである。オゾン前
駆で $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n-\text{SCSNR}_2$, $\text{EtO}(\text{CH}_2)_n-\text{SCSNR}_2$ などの場合, $n=1$
(生じる $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$, $\text{EtO}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\cdot$ が共役安定化する) 以外の場合は $\text{S}-\text{CS}$
部で光分解するとはおもわれるが, $\text{S}-\text{P}$ 置換ベンザイルジオキカルバメートにお
いても, ラジカル切断は, $\text{S}-\text{CS}$ 部で主に起るはずである。しかし, 置換
基 X の電子吸引性が大きいときは, 熱分解の場合に似た $\text{R}_2\text{N}-$ の電場効果の

* 大津ら (T. Otsu, K. Nayatani, I. Muto, M. Imai, Makromol.
Chem., 17, 142 (1958) など) は, DBDS から得られた光重合の開始
剤であることを報告している。

表3.6 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 $\times 10^2$ (%/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	13.63		
α-	"	"	7.07	11.79		
TMTD	"	"	1.74	2.90		
DBDS	"	"	8.24	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	8.29	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

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) 双方の切断をおこる可能性
を示したが、X=CH₃O などの場合は、主
に (b)、X=αの場合には上記の促進効果を



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まか
この結果と与えるであろう。一方、(b) の切断で生じる X-C₆H₄-CO-S-

(あるいは $R_2N-(S\cdot)$) は DBDS の場合に相当し、極めて強い重合開始能をもつが、(2) で生じる $R_2NCS-S\cdot$ (あるいは $X-(CH_2-(C\cdot))$) は TMTD の場合に相当し重合開始能は小さいと解釈する一七がである。また、X が電子供給基と吸引基の場合、分解の機構が異なる一七が、重合開始能、逆転の要因と考えられる一七があるが現段階では確実な証明はないので、一七の結論は一七と認めたい。

BDTC 濃度の MMA の光重合速度、および有効率は、図 1.3.6 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一七を支持している。

(c) 連鎖移動反応

前節で、著者は、S-アセチル N,N-ジエチルジチオカルバメートや、次節で述べる O-エチル S-アセチルサニテートを増感剤としたビニル光重合において、このら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ルバメートやサニテート分子の高反応性によるものである一七と推定した。類似の現象が DBDS についても最近報告されている。²⁴⁾ この一七は、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。そこでえられたポリマーの重合度 (P_n) を粘度法により算出し (表 1.3.5, 1.3.6), Mayo 式²⁵⁾ に従って、 $1/P_n \sim [BDTC]/[M]$ をプロットし、図 1.3.7 に示した。その傾きより、MMA の重合における BDTC の連鎖移動定数 (C_s) は $C_s(\text{光重合}) = 5.5$, $C_s(\text{熱重合}) = 0.08$ 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一七は確かなようである。これにいても、光重合と熱重合とで、この種の連鎖移動反応の違いが生じるのは興味ある問題である。

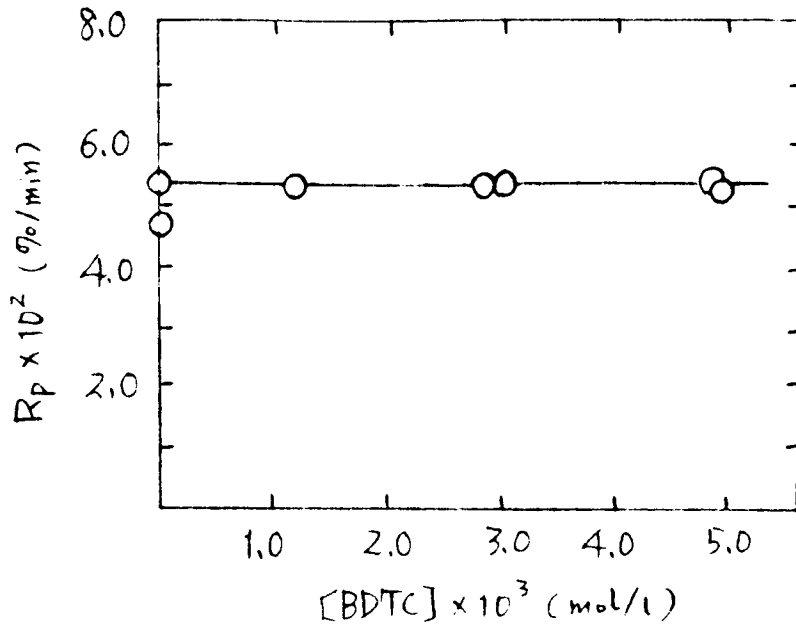


図1.3.5 MMAの熱重合に及ぼすBDTCの影響
(60°C, 塊状, 開始剤[ABIN]=1.0 mmol/l)

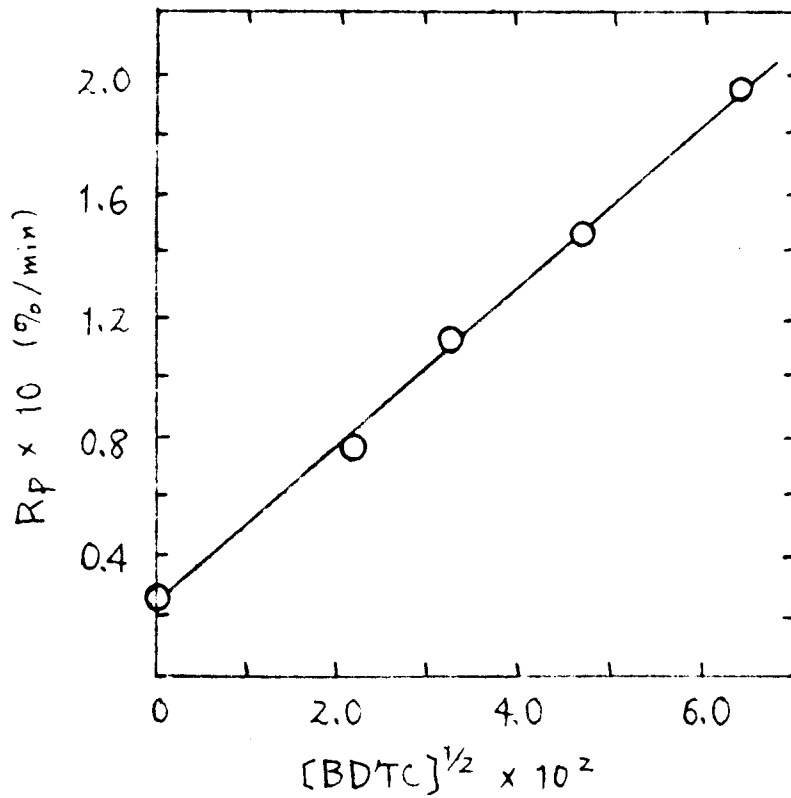


図1.3.6 MMAの光重合に及ぼすBDTCの影響
(20~21°C, 塊状)

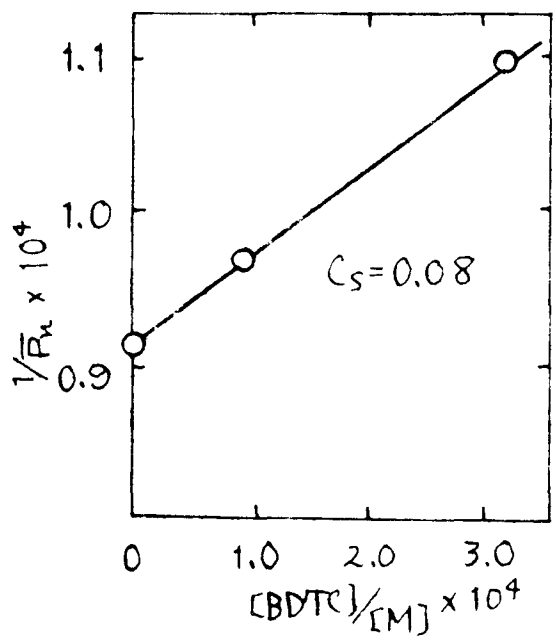
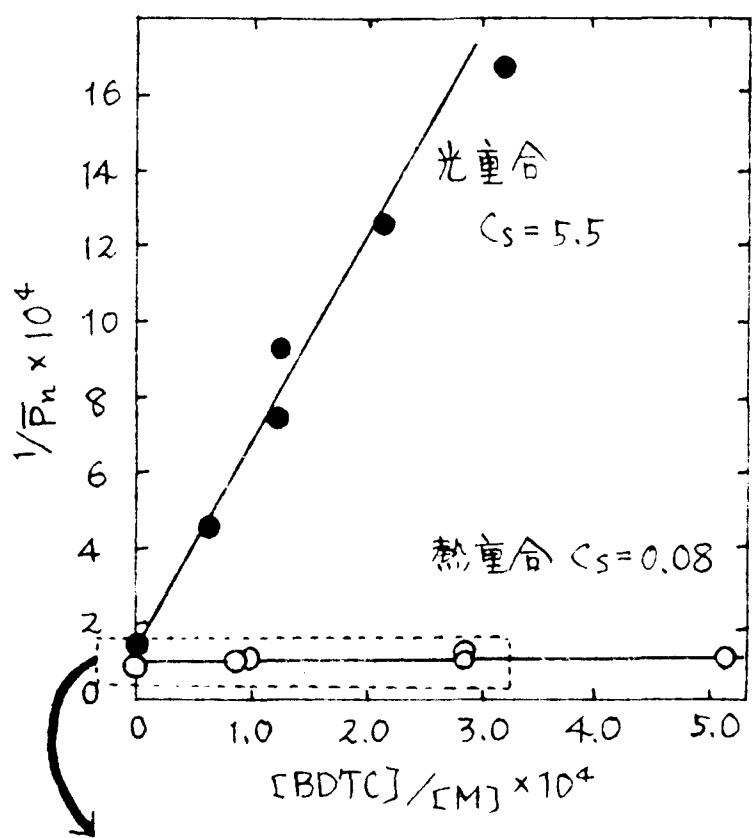


図1.3.7 MMAの熱重合および光重合におけるBDTCの連鎖転移定数を決定
 (● : 光重合 (20~21°C), ○ : 熱重合 (60°C))

以上の結果から、結論として、S-ベンゾイル N,N-ジメチル-α-ナフィルバドート¹の光反応と熱反応の相異は、表1.3.7の通りによりとめられる。

表1.3.7 BDTc の光反応と熱反応の相異

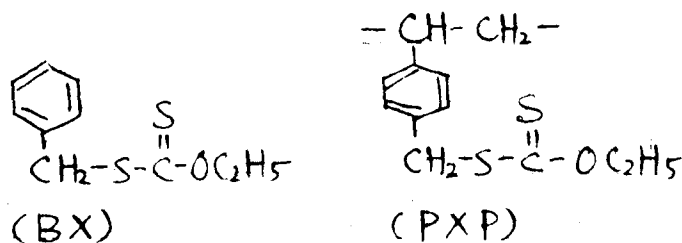
	光 反 応	熱 反 応
分解生成物	$C_6H_5CO-S-S-COC_6H_5$ $Me_2NCS-S-S-CSNMe_2$ CS_2 , その他	$C_6H_5CONMe_2$ CS_2
分解機構	ラジカル機構 $C_6H_5CO-S-CSNMe_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} C_6H_5COS\cdot + \cdot(CSNMe_2) \text{ (a)} \\ C_6H_5CO\cdot + \cdot SCSNMe_2 \text{ (b)} \end{cases}$ (a) > (b)	四員環遷移状態機構 $C_6H_5CO-S-CSNMe_2 \xrightarrow{\Delta} \left[\begin{array}{c} \text{GO}^\ominus \\ \\ C_6H_5-C-S \\ \quad \\ \ominus N-C=S \\ \\ Me_2 \end{array} \right]$
重合に及ぼす効果	大きな重合促進効果 $R_p \sim [BDTC]^{1/2}$ 直線 重合抑制作用なし 連鎖移動定数 $C_s = 5.5$	重合促進効果殆んどなし $R_p \sim [BDTC]$ 平行線 重合抑制作用なし 連鎖移動定数 $C_s = 0.03$

1-4 O-エチル S-ベンジルサニテートの光分解とビニル光重合に及ぼす効果

前節1-2,3では、ジチオカルバメート類 ($R-S-C(=S)-NR_2$) が光によってラジカル分解するに、従って、それらが光重合の開始剤として有効であること述べたが、構造がジチオカルバメートに類似しているサニテート類 ($R-S-C(=S)-OR'$) でも、当然同じような光化学的挙動が期待できる。ところが、サニテート類の光分解についての報告は、その熱分解が Chugaev 反応²⁶⁾ として知られる数多くの報告があるのに対して、全くみあたらない。よってその光分解と熱分解の相違は、非常に興味ある問題である。

そこで著者は、感光性ポリマーモデルという観点から、サニテート類の光分解と光重合触媒作用を中心として検討することにし、サニテート基を含む新しい感光性ポリマー開発の基礎とした。

この本節では、後述する感光性ポリマーの1つである PXP のモデルである O-エチル S-ベンジルサニテート (以下 BX と略記) ととりあげ、その分解機構、ビニル光重合に及ぼす効果、特に連鎖移動反応について、詳しく考察し、相当するジチオカルバメートホモログ、PC-1、と比較検討した。



1-4-1 O-エチル S-ベンジルサニテート (BX) の光分解反応

S-アルキルサニテート類の光分解については、ほとんどの研究工場でない。Nace²⁷⁾ は、(-)メンチールメチルサニテートを光照射して、メチ

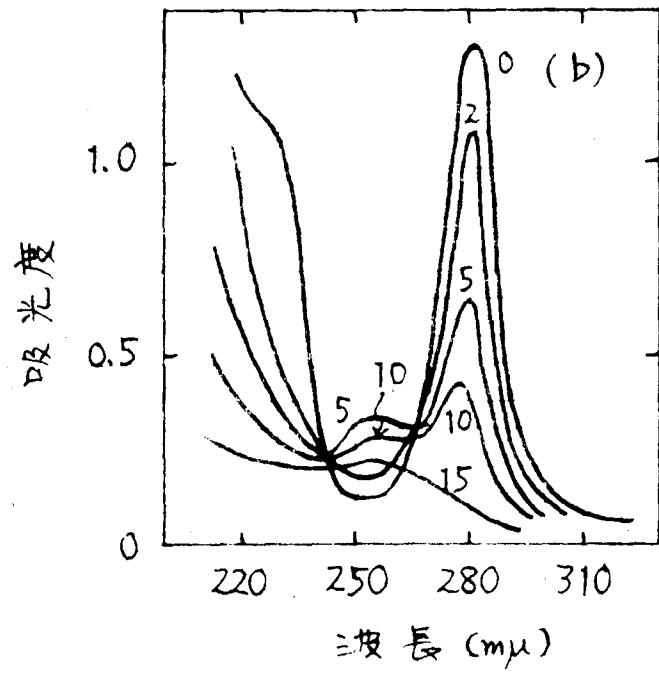
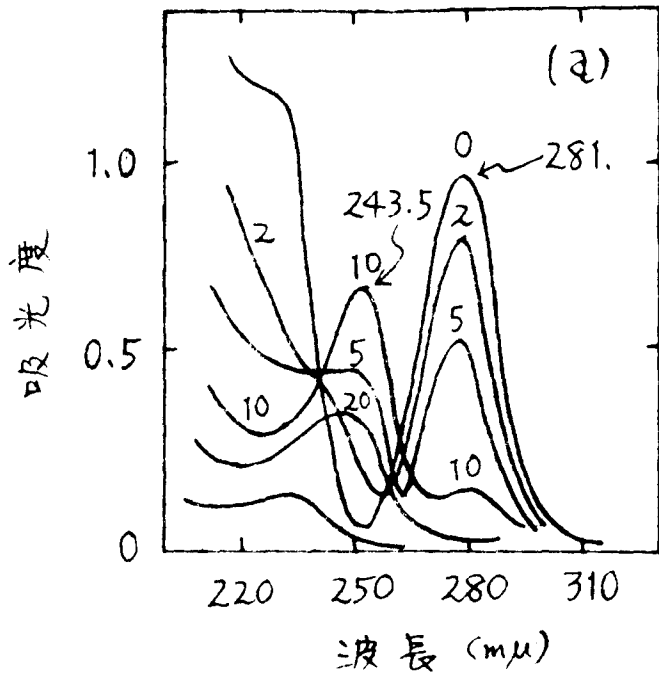


図1.4.1 光照射によるBXのUV吸収スペクトル変化
(エタノール溶液)

{ (a) 空気飽和溶液 $[BX] = 5.59 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 (b) 排気溶液 $[BX] = 8.71 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
 数字は照射時間 (min)

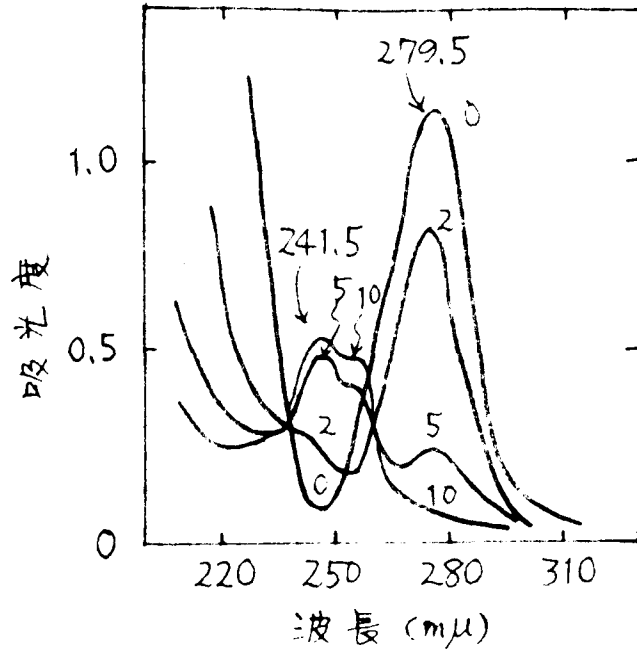


図1.4.2 光照射による BX の UV 吸収入力の变化
 (n-ヘキサン溶液, $[BX] = 8.11 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

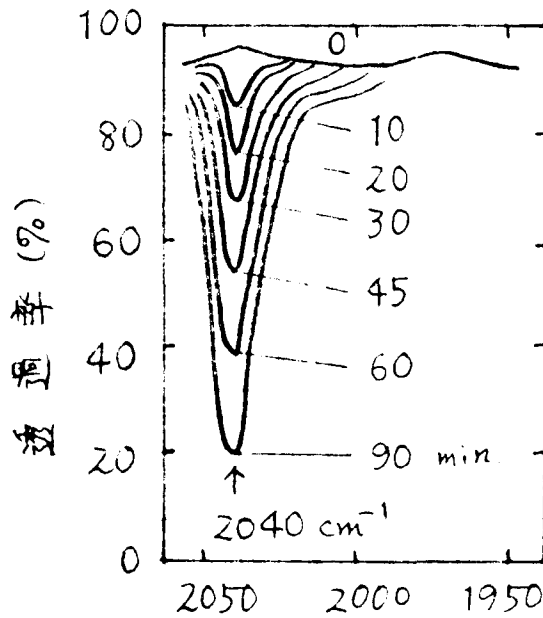


図1.4.3 光照射による BX の IR 吸収入力の变化 (23°C)
 (CCl_4 溶液, $[BX] = 0.25 \text{ mol/L}$)
 数字は照射時間 (min)

更に、BXの四塩化鉄系溶液の光照射による赤外吸収スペクトルの変化を密閉した0.1 mmの赤外用食塩セルを用いて観察した。種々の照射時間における2070~1950 cm^{-1} の領域の赤外吸収スペクトルを図1.4.3に示した。紫外線照射によつて、2040 cm^{-1} に鋭い吸収が徐々に現れわけてきた。この新しい吸収帯はカルボニル硫フィドの非対称伸縮吸収に帰属した。BXの熱分解によつて分離したカルボニル硫フィドの赤外吸収スペクトルと完全に一致した。

(b) 光分解生成物の分離

以上のスペクトルによる予備的実験によつて、BXは光によつて分解する事がわかったので、先に用いた内部照射装置を使って、光分解主生成物の分離を試みた。BXのベンゼン溶液を窒素気流中、室温で15時間高圧水銀燈で照射した後、減圧蒸留すると、少量の初留分をえた。この留分はメルカプタン臭をもち、3,5-ジニトロベンゾイルクロリドと反応させると、S-ベンジル-3,5-ジニトロチオベンゾエートを得た。これは標品との混融、赤外吸収スペクトルの比較から確認した。他の留分はその紫外吸収スペクトルから未反応のBXである事がわかった。このチオベンゾエートの収率は、溶媒をベンゼン (aprotic) から95%エタノール (protionic) にかえても変化はなかった。以上の結果より、BXの光分解による主生成物として、低収率ながら、ベンジメルカプタンとカルボニル硫フィドを確認した。BXでは光分解がS-CS結合部で起つてゐる事がわかるが、これは相当するS-ベンジル N,N-ジエチルジチオカルバメート (PC-1) の光分解がCH₂-S結合部で起つたのと比較して興味深い。(1-2 参照)

(c) 光分解機構

光分解速度に對しても、またメルカプタンの収率に對しても、溶媒の影響がみられなかったことから、メルカプタンの生成は、分子内水素引き抜き

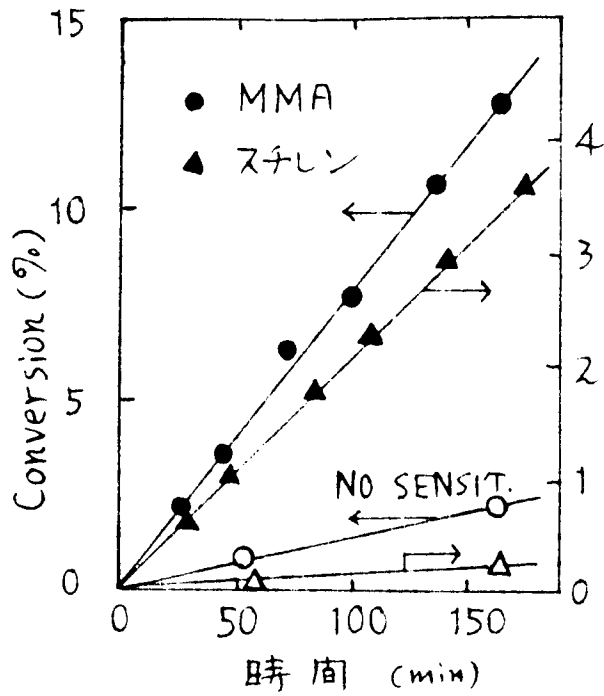


図1.4.4 MMAとスチレンの光重合における時間～重合率(一例)

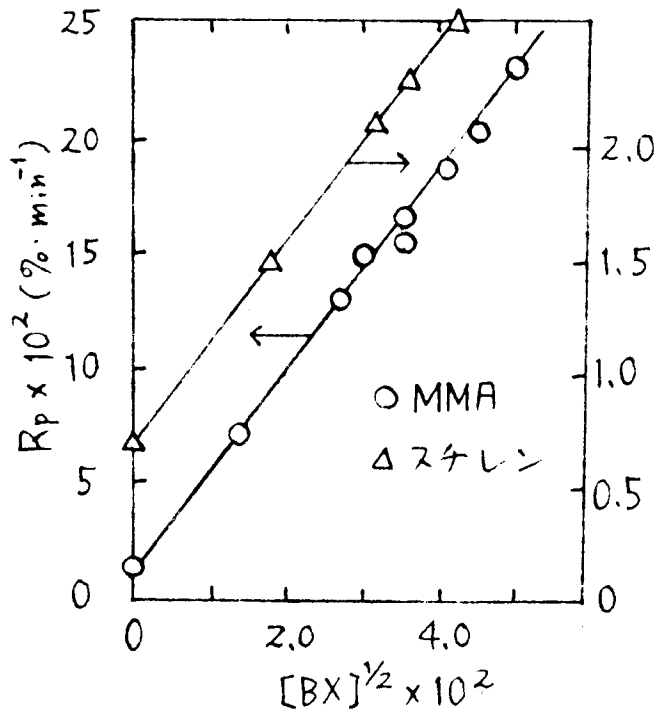


図1.4.5 MMAとスチレンの光重合における $[BX]^{1/2}$ vs. 重合速度の関係

表1.4.1

ポリマチレン (PSt) およびポリメチルメタクリレート (PMMA)

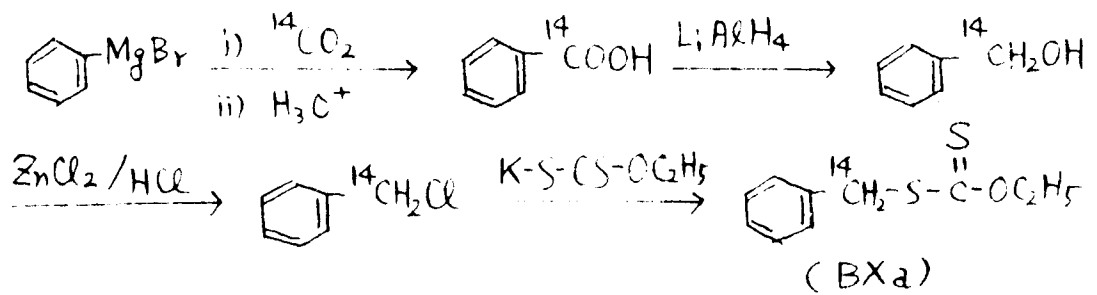
の放射能の測定

ポリマー	BX29濃度 $\times 10^3$ (mol/L)	分子量 M_n^{*1} $\times 10^{-5}$	c.p.m./g. polymer $\times 10^{-4}$	c.p.m./macromol $\times 10^{-9}$	^{14}C 含有量 (1高分子当り)
PMMA	0.14	2.84	0.870	2.49	1.60
	1.07	1.63	1.033	1.68	1.08
	1.60	1.34	1.730	2.32	1.49
	2.13	1.26	2.131	2.68	1.72
	5.13	1.08	2.457	2.65	1.70
	7.70	1.02	2.863	2.81	1.80
PSt	1.11	0.172	9.629	1.66	1.06
	1.11		9.374	1.62	1.04
	1.73	0.135	11.08	1.50	0.98
	1.73		12.18	1.64	1.05

*1 数平均分子量は粘度法により求めた。(実験部参照)

*2 重合時間90分でえたポリマーにっいで測定した。

*3 重合時間140分でえたポリマーにっいで測定。このときの分子量は、90分でえたポリマーと同じでえりて決定した。



その結果、1高分子当り、ポリスチレンでは ^{14}C 原子が平均1.1原子、ポリメチルメタクリレートでは、1.7原子含有する=とわかった。そして、生成ポリマー9.10g当りの放射能を、BX₂の初濃度に対してプロットすると、図1-4-6に示すように、ほぼ直線関係が成り立つ。

さらに、次節で詳述するようには、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{-S-CS-OC}_2\text{H}_5$ ($n=0, 1, 2$) を増感剤としたときのゼーデル光重合速度は、これらの種のサニテート化合物の光分解速度の平方根におよそ依存している=と見出された。

以上の3つの実験事実、すなわち(i)平方根則に従うこと(ii)生成ポリマー中に ^{14}C 原子が含有する=と(iii)一連のサニテート類において、重合速度がその光分解速度に依存する=とより、この光重合は、生成したBX分子(BX*)からモノマー分子へのエネルギー移動による開始されるのではなく、ラジカル開始機構であると結論できる。すなわち、BXが光化学的に遊離ラジカルに分解し、そこから重合を開始する機構にある。よって、この事実はBXの光分解反応におけるラジカル機構を強く支持するものである。

1-4-3 連鎖移動反応

著者は、次の2つの方法でゼーデル光重合におけるBXの連鎖移動定数を求めた。

第1法: Mayo式²⁵⁾

$$1/\bar{P}_n = 1/P_0 + C_s [S]/[M] \quad (1)$$

C_s : BXの連鎖移動定数

\bar{P}_0, \bar{P}_n , そのうちBXなしある...はBX存在下に生成したホリマーの数平均重合度

$[S]/[M]$: BX対モノマーの平均モル比

式(1)が成立するためには、重合中 $[S]/[M]$ が一定でなければならず、したがって、連鎖移動定数の大きい移動剤では、その値が正しくならないことが多い。図1.4.7は $1/\bar{P}_n$ vs $[S]/[M]$ のプロット(た、MMA, 24°C)の場合でも、直線がえられ、その傾きよりBXの連鎖移動定数は2.5 (MMA), あるいは25.0 (24°C)と求められた。

第2法: Walling 式³⁰⁾

$$R \frac{1 - [M]_1/[M]_0}{1 - [M]_2/[M]_0} = \frac{1 - ([M]_1/[M]_0)^{C_s}}{1 - ([M]_2/[M]_0)^{C_s}} \quad (2)$$

$$R = \frac{[S]_0 - [S]_1}{[M]_0 - [M]_1} \Bigg/ \frac{[S]_0 - [S]_2}{[M]_0 - [M]_2} \quad (3)$$

ここで $[S]_0$ はBXaの初濃度で、添字1, 2はそれぞれ重合時間の0分, 140分にたいする値を示す。 $[M]$ は同様にモノマー濃度を示す。したがって、 R は重合時間の0分と140分おいたホリマーの放射能比を示す。

R は測定可能だから、式(2)よりBXの移動定数 C_s は決定できる。しかし式(3)が成立する前提条件は、ホリマーラジカルは、連鎖移動反応によって停止する一とである。換言すれば、第1法のMayo式とは逆に、式(2)は連鎖移動定数の比較的大きい移動剤、すなわち2通り以上あるべきモノマーであるといえる。こうしてえられたBXの連鎖移動定数を、他の測定値と共に表1.4.2に示した。

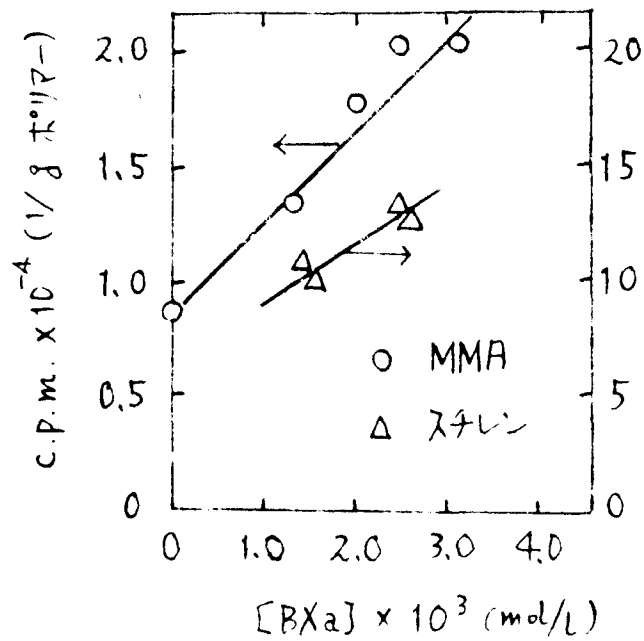


図1.4.6 生成ポリマーの放射能 vs BXa初濃度の関係
(c.p.m. = counts per minute)

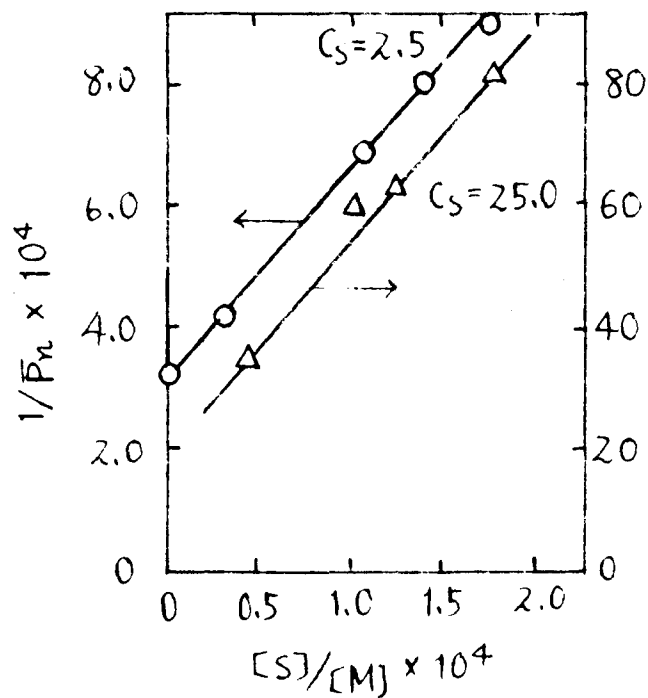


図1.4.7 MMA および α -スチレンの光重合におけるBXの連鎖移動定数 (Mayo式による)

表1.4.2 MMAおよびスチレンの光重合におけるBXの連鎖移動定数の決定 (Walling式による)

モノマー	$[BX_2] \times 10^3$ (mol/L)	$[M]_1/[M]_0$	$[M]_2/[M]_0$	モノマーの放射能 (c.p.m.)		R	C_s
				実験1*	実験2*		
MMA	1.60	0.874	0.780	1.730	1.316	1.314	7.50
	2.13	0.864	0.771	2.131	1.357	1.570	10.7
スチレン	1.11	0.980	0.976	9.629	9.374	1.027	15.0
	1.73	0.978	0.968	12.181	11.083	1.099	20.4

* 実験1, 2 ; 重合時間 90 min, 140 min におけるモノマーの放射能

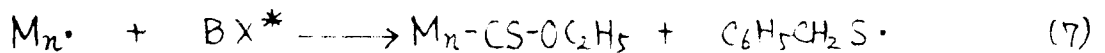
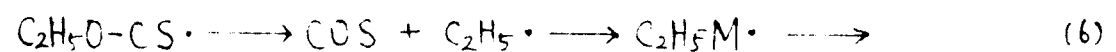
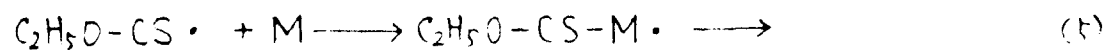
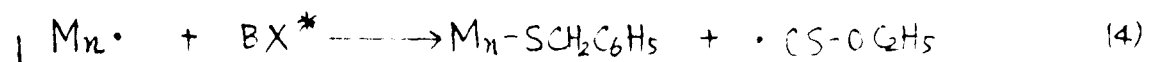
以上の結果より次の諸点が示される。

i) 第1法と第2法より得られたCS値が同じオーダーで一致していることから、重合停止は大部分連鎖移動反応によって起っていること、およびポリマーラジカル以外のラジカルによるBXの誘発分解は起っていないといえる。

ii) スチレンの光重合におけるBXのCS値が、MMFの値より大きいことから、BXは電子吸引型の移動剤とあるといえる。

iii) BXのCS値は、他の関連化合物の移動定数と比較して、異常に大きい。例えば、ベンジルジスルフィドはスチレンの熱重合において、 $CS = 0.03$ である。この場合の連鎖移動反応は、ベンジル-水素およびジスルフィド-イソウ原子へのポリマーラジカルの攻撃によって行われる。³¹⁾ また、ベンジルメルカプトはスチレンの熱重合において、 $CS = 25$ と報告されている。³²⁾ この場合の移動反応はメルカプト水素を引き抜きによって進行する。移動性の水素をもたないBXの場合、この大きなCS値は、移動反応の光励起された遷移状態に於いて、S-CS結合の部分的崩壊によるものがあると考えられる。

可能な連鎖移動反応の式として、次の(4)と(7)式が考えられる。



$M_n \cdot$; 生長しているポリマーラジカル

BX^* ; 励起状態にあるBX分子

もし連鎖移動反応が、式(4)によっても起るならば、1高分子当りの4Cの含有量は1原子以上になり、式(7)を経るならば、1原子以下となるであろう。生長ポリマーの放射能測定より、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート

とくに1原子以上の ^{14}C を含有していることから、実際に起っている移動反応は式(4)であるといえる。そして、それに続いて起る開始反応は(5)か(6)式であろう。

次に、共重合における α -e法を連鎖移動反応に適用する Mesrobian³³⁾法により、BX に対する Q_{tr} , e_{tr} を求める。それぞれ連鎖移動定数 Q と Alfrey-Price の α -e法に適用すると、 $C_s = k_{tr}/k_{11}$ であるから、次式を得る。

$$C_s = (Q_{tr}/\alpha_1) e^{-e_1(e_{tr}-e_1)} \quad (8)$$

Q_{tr} , α_1 ; α の移動定数とモノマーの共鳴因子

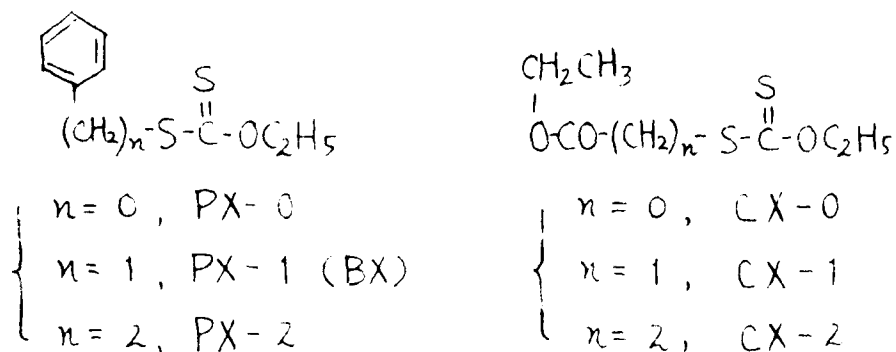
e_{tr} , e_1 ; α の移動定数とモノマーの極性因子

k_{tr} , k_{11} ; ポリマーラジカルと移動定数及びモノマーとの移動定数の反応速度定数

ここで $\alpha_1 = 1.0$, $e_1 = -0.8$, MMH では $\alpha_1 = 0.74$, $e_1 = +0.4$ を用いて、式(8)より、BX に対して $Q_{tr} = 6.2$, $e_{tr} = +0.7$ をえた。これより、ポリマーラジカルの端が負に荷電しているときは、BX は連鎖移動反応をより容易に起るといえる。異常に大きい Q_{tr} 値は、現在 $Q = 3$ 、合理的に説明できず、光励起した BX 分子が、反応の遷移状態における共鳴安定化に参与していることが推定できる。事実、岡村ら³⁴⁾は、芳香族炭化水素の Q の値は、移動反応の遷移状態におけるラジカルの安定化の傾向と平行していることを報告している。また、このように、同じ移動定数でも、熱重合における移動定数よりも、光重合における値の方が大きい現象は、前節 1-3 に述べたが、このような光重合と熱重合における連鎖移動反応の相違は、今後、残さず下面の問題である。

1-5 感光性ポリマーモデルとして9サニテート類の光分解と光重合 解媒作用

前節において、0-エチル S-ベンジルサニテートが光分解して、ラジカルの、S-C-S結合が断裂するべきであったが、本節では、感光性樹脂モデルという観点から、構造と反応性の関係をより詳しく知るために、1-2で9ベタジチオカルバマート系の場合と同じように、下記のと種類サニテート化合物を合成し、その光化学的挙動を検討した。なお、PX-1は前節の化合物BXと同-αである。



これらの紫外線照射による紫外、赤外吸収スペクトルの変化を観察し、これらの光分解生成物を検索した結果、ジチオカルバマート類の場合と異なり、これらの場合も、光分解はRS...CSOC₂H₅の臭線部であること、そして生成したラジカルによって、スチレン、メチルメタクリレート等の光重合が促進されることがわかった。

1-5-1 モデル化合物の合成とスペクトル

PX-0はフェニルジプロピニル塩と0-エチルサニテートカリウム（以下KEXと略記）を水中で反応させて合成した。PX-1,2, CX-1,2,3はそれぞれ相当するハロゲン化物 C₆H₅(CH₂)_nX (n=1,2), H₅C₂OCO(CH₂)_nX (n=0,1,2) (XはClまたはBr) と等モルのKEXと、アセトンまたはDMF中で反応させて合成した。光による分解をさけるために、合成操作

はすべて褐色容器中で行ない、また、熱分解を避けるためには、蒸留はできるた
 寸減圧で行ない、合成後直ちに用いるようにした。このこととえたPX系、CX
 系の紫外吸収スペクトルを山崎ら図1.5.1, 図1.5.2に示し、またそのテ
 ータを表1.5.1にまとめた。

図にみるように、PX-0とやや異なる以外はすべて同じ波長のスペクトル
 を示している。また図にはあらわれないが、表1.5.1に示したように、PX-
 1, 2, CX-0, 1, 2には350~380 m μ に強度の小さい吸収がある。溶媒効果
 からは明瞭な方が、波長と強度からみれば、280 m μ 付近の吸収が-S-CS-
 O系の $\pi-\pi^*$ 遷移は、350~380 m μ の弱い吸収がn- π^* 遷移に基いたも
 のであろう。1-2で指摘したように、-S-CS-N(系では、交叉共役で、
 $\pi-\pi^*$ 遷移はむしろ吸収が弱くなった(N共役とS共役)のに対し、-S-
 CS-O系は、共役が全体に拡がり $\pi-\pi^*$ 遷移はむしろ吸収が1つである実が

表1.5.1 モデル化合物の紫外吸収スペクトル

化合物	溶媒	$\pi-\pi^*$				$n-\pi^*$	
		λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
PX-0	エタノール	235.0 ^{*1}	9500	284.5	9600	---	---
PX-1	"	---	---	281.0	12600	358.0	53
"	n-ヘキサン	---	---	279.5	13000	358.0	59
PX-2	エタノール	---	---	281.5	11900	359.0	50
"	n-ヘキサン	---	---	280.5	11500	359.0	51
CX-0	エタノール	220.0	5900	274.0	10500	382.0	55
"	n-ヘキサン	118.0 ^{*1}	6670	273.0	10200	385.0	54
CX-1	エタノール	220.0	8100	276.0	10500	356.0	52
CX-2	"	223.0	8300	279.0	12500	357.0	51
CX-1(P) ^{*2}	"	222.0	9100	276.5	11900	356.0	52

*1 "肩"と記述されている吸収

*2 $(CH_3)_2CHOCO-CH_2-SCSO_2C_2H_5$

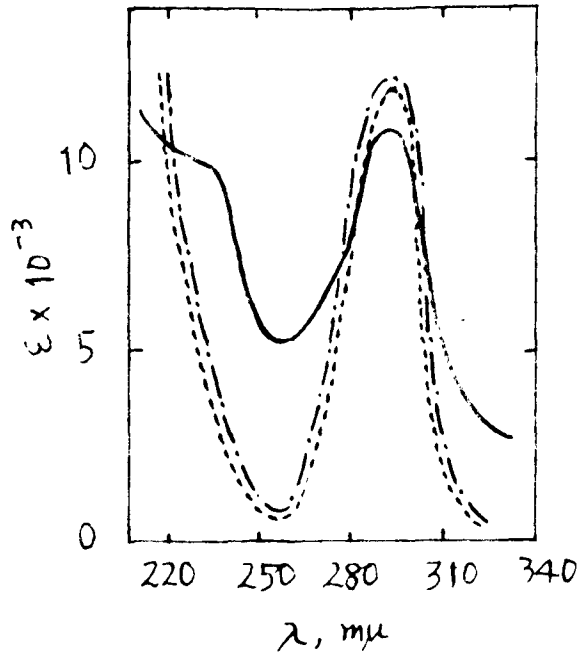


図1.5.1 PX系の紫外吸収スペクトル (エタノール溶液)

— ; PX-0 - - - ; PX-1 - · - · - ; PX-2

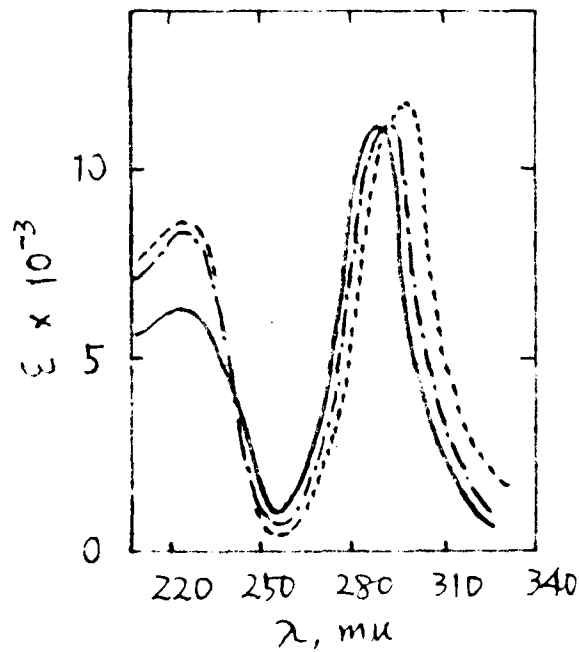


図1.5.2 CX系の紫外吸収スペクトル (エタノール溶液)

— ; CX-0 - - - ; CX-1 - · - · - ; CX-2

注目される。なお、S-エチル-C-エチルサニテートの紫外吸収スペクトルの解釈については Janssen⁵⁾の報告があり、この結果とよく一致する。

これらの赤外吸収スペクトルは、その代表例として PX-1 の場合を次章図 2.3.1 (a) に示してあるが、PX, CX 系それぞれのアスペクトルから消去法により特性吸収を探し、また Little³⁵⁾ によるサニテート類の赤外吸収スペクトルに関する研究結果から類推して、 1045 cm^{-1} 付近の $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 吸収、 $1220, 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ (asym. for u sym) 吸収であることが明らかである。

1-5-2 モデル化合物の光分解反応

サニテート類の光照射に対する安定性を調べるために、まずエチル-ルチル希薄溶液として、石英の紫外吸収測定用セル中で、高圧水銀燈を照射し、紫外吸収スペクトルの変化を追跡した。代表例として、PX-C, CX-1 の場合を図 1.5.3 に示した。このような希薄溶液では短時間でスペクトルが大きく変化し、これは $280\text{ m}\mu$ 付近の吸収は 20 分で消失してしまふ。PX-2, CX-C, 2 の場合もほぼ同様の变化を示した。PX-1 については、前節 1-4 で述べたように (図 1.4.1, 142 参照) やはり光照射により急激に吸光度は減少するが、約 10 分までは $243.5\text{ m}\mu$ に新しい吸収が現れ、以下急速に消失していくことが異なる。

この紫外吸収スペクトルの吸光度の減少が、サニテート類の光分解によるものと見做す。6 種のサニテートについて、 $275 \sim 285\text{ m}\mu$ の ϵ_{max} 吸収を用いて $2.09 ([S]_0/[S]) \sim \text{時間}$ をプロットすると図 1.5.4 がえられた。ここで $[S]_0$ はサニテートの初濃度 ($10^{-4} \sim 10^{-5}\text{ mol/L}$)、 $[S]$ は各時間の濃度である。この結果より、分解反応はサニテートに對して 1 次であり、光分解のし易さの順序は PX, CX 系とも次の順序となる。

$$n = 1 > 0 > 2$$

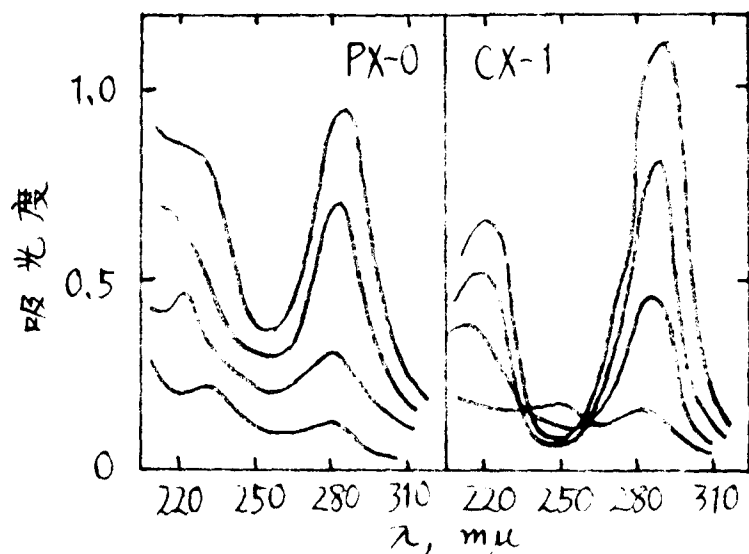


図1.5.3 UV照射によるUV吸収スペクトル変化
(エタノール溶液) 数字は照射時間 (min)

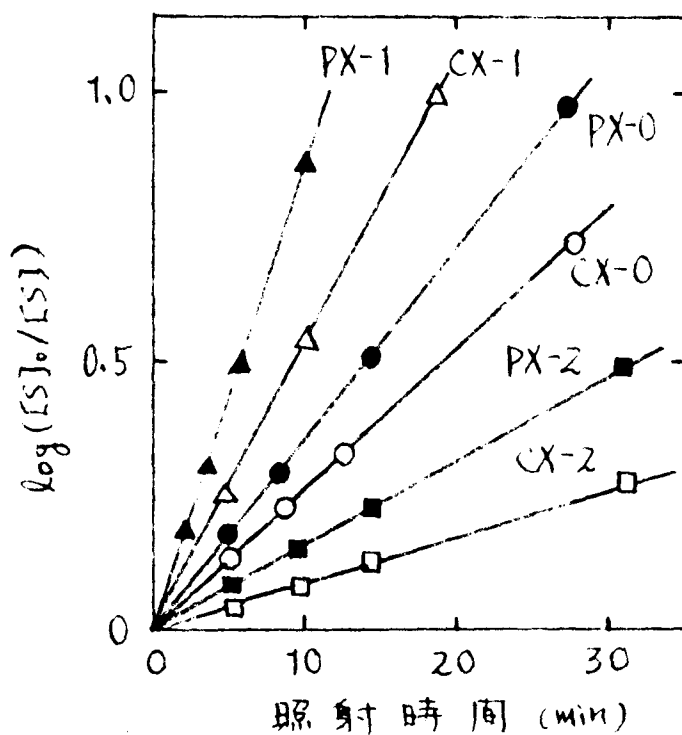
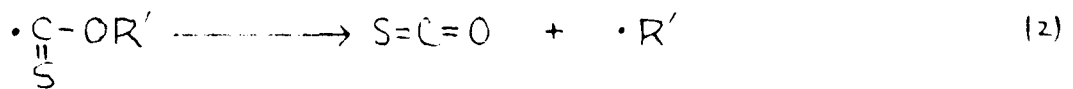
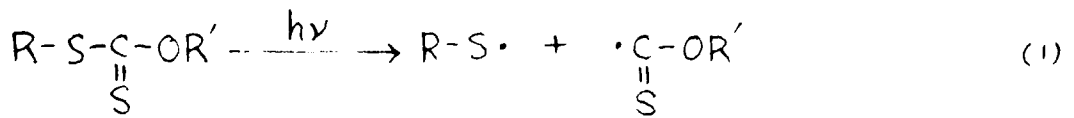


図1.5.4 UV照射によるサニテート類の消失速度
(室温, $[S]_0 = 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol/l}$)
275~285 mμの最大吸収波長を用いる。

つぎに紫外線照射による赤外吸収スペクトルの変化を調べた。サニテートを四塩化炭素溶液とし、0.1mmの赤外用食塩セルに入れ、100Wの高圧水銀燈で照射し、赤外吸収スペクトルを調べると、他の領域はほとんど変化しないが、2040 cm⁻¹に新しい鋭い吸収が現われ、時間とともに増大していく。これは6種のサニテートの場合共通の事実であるが、一例としてCX-2の場合についてその様子を示したのが、図1.5.5である。この吸収はカルボニル硫黄(COS)によるものであることは、サニテートの熱分解で発生したCOSの気体スペクトルと同一であること、また1-2で述べたH₂C₂O₂-S-CS-N(C₂H₅)₂の光分解による吸収とも一致することなどから確実である。

つぎに述べる光分解生成物の検討からも、サニテートの光分解は次式に示すようなラジカル機構で起ると考えるのが妥当と思われる。



反応(2)は極めて急速に行なわれるであろうから、紫外吸収スペクトルから測定したサニテートの光分解速度と、赤外吸収スペクトルからのCOSの生成速度は関連するはずである。各サニテートについて2040 cm⁻¹の吸収強度と時間の関係を調べると図1.5.6がえられた。これから、COSの発生に基づく分解速度をくらべると、PX系ではn=0 > 1 > 2、CX系ではn=0 > 1 > 2で、紫外吸収スペクトルから求めた分解のし易さとは異なる結果を与えた。こゝでPX系では、先述のようにPX-1だけが紫外吸収スペクトル変化に異常を示し、COSの発生速度も直線から外れ、分解機構がPX-0, 2と異なることが特定される。一方、CX系でも、CX-0だけが1分子の分解で2分子のCOSを発生させるため異常と考えられ、こゝではCX-0だけが(CX-1, 2と異なり)直線から外れていることからも支持される。

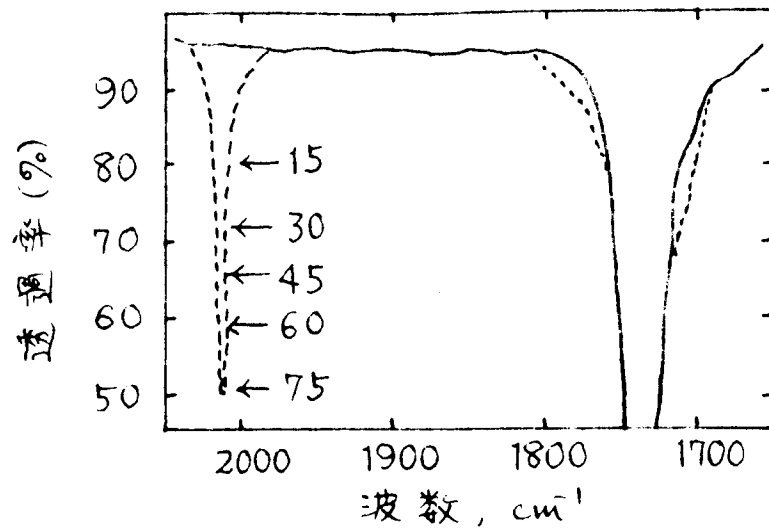


図1.5.5 CX-29 UV照射によるIR吸収スペクトル変化
数字は照射時間 (min)

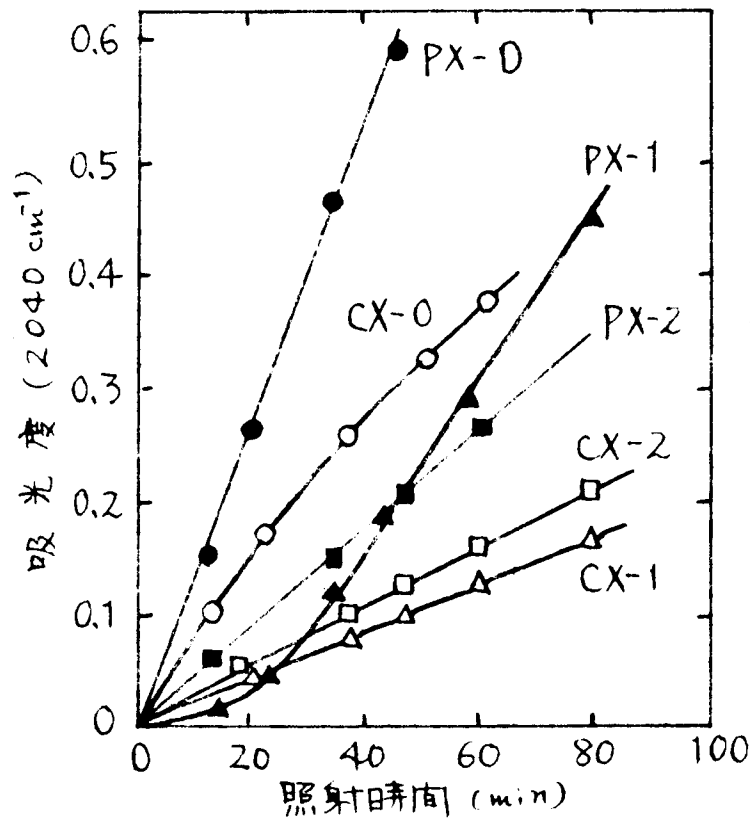


図1.5.6 UV照射によるCOSの初期発生速度
(CCl_4 溶液, $[\text{S}]_0 = 0.25 \text{ mol/L}$, $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$)

のサニテートを用い、 St および u 系に n 系に St (MMA) の光重合を行なった。反応時間と重合率の関係を図 1.5.7, 図 1.5.8 に示した。いまだいふまでも、明瞭に促進効果を示す。その効果は MMA では、PX 系で $n=0 > 1 > 2$, CX 系で $n=1 > 0 > 2$ の順序である。St の場合は PX, CX 系ともに $n=1 > 0 > 2$ で、MMA の場合と同様に PX-C, Z では時間-重合率が直線を示さないうが、その原因は明らかでない。

一般に光触媒重合において、その重合速度 R_p は次式で表わされる。

$$R_p = k_p k_t^{-1/2} (f k_d I [S])^{1/2} [M]$$

ここで k_d, k_p, k_t は触媒の分解速度、重合の生長および停止反応の速度定数、 $[M], [S]$ はモノマーおよび触媒の濃度、 I は光の吸収強度、 f は触媒から生成するラジカルの重合開始効率である。

一方、触媒の光分解速度は光の吸収強度を一定とすると、

$$-d[S]/dt = I k_d [S] = k_d' [S]$$

であるから、もし生成ラジカルの f が一定ならば、重合速度 R_p は触媒の分解速度の平方根と直線関係を保つはずである。紫外吸収スペクトルの測定から求めたみかけの分解速度定数を k_d' にとり、 R_p に対してプロットすると、図 1.5.9 がえらした。St の場合は直線関係がほぼ成立するが、MMA ではかなり大きくなる。また当然のことであるが、生成ラジカルの構造によりラジカルの安定性、極性などが、開始効率がかなり異なるものと考えられる。

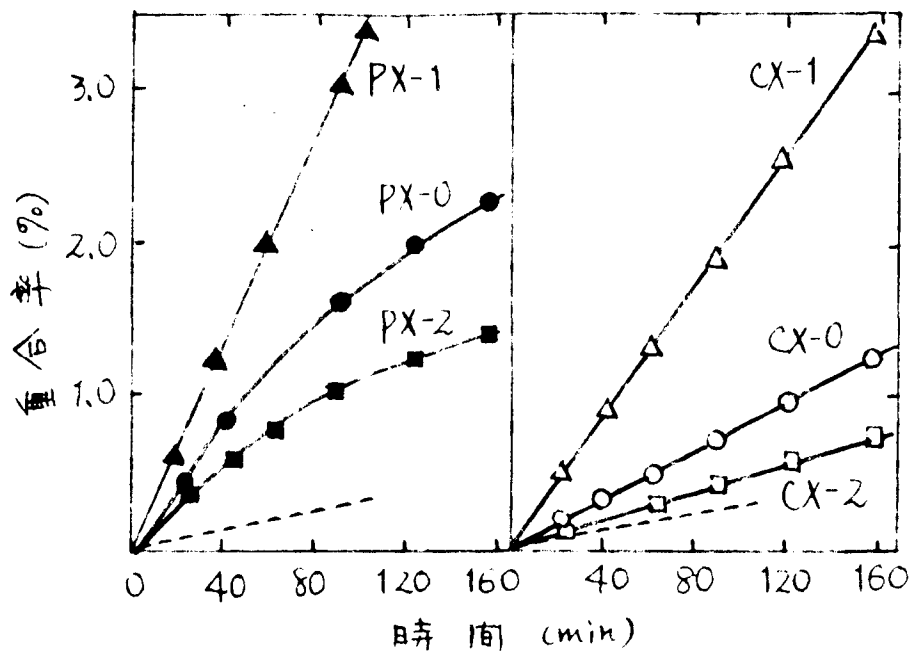


図1.5.7 スチレンの光重合
 触媒濃度 ($\times 10^3 \text{ mol/L}$) : PX-0 1.43 ; PX-1 1.53 ; PX-2 1.41
 実線は無触媒. CX-0 1.56 ; CX-1 1.11 ; CX-2 1.56

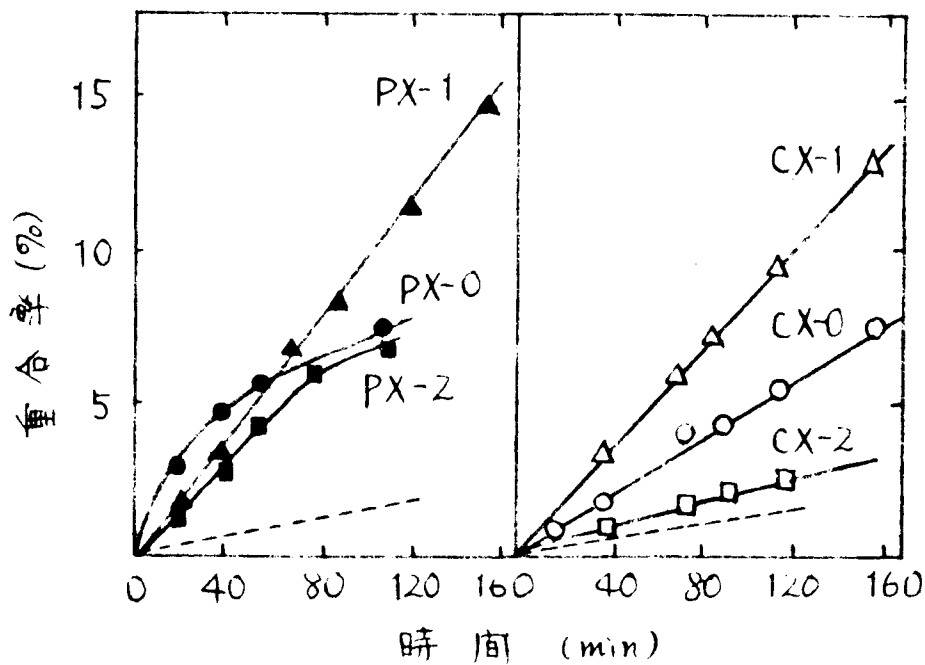


図1.5.8 MMAの光重合
 触媒濃度 ($\times 10^3 \text{ mol/l}$) : PX-0 0.83 ; PX-1 0.83 ; PX-2 1.17
 実線は無触媒 CX-0 1.34 ; CX-1 1.31 ; CX-2 1.49

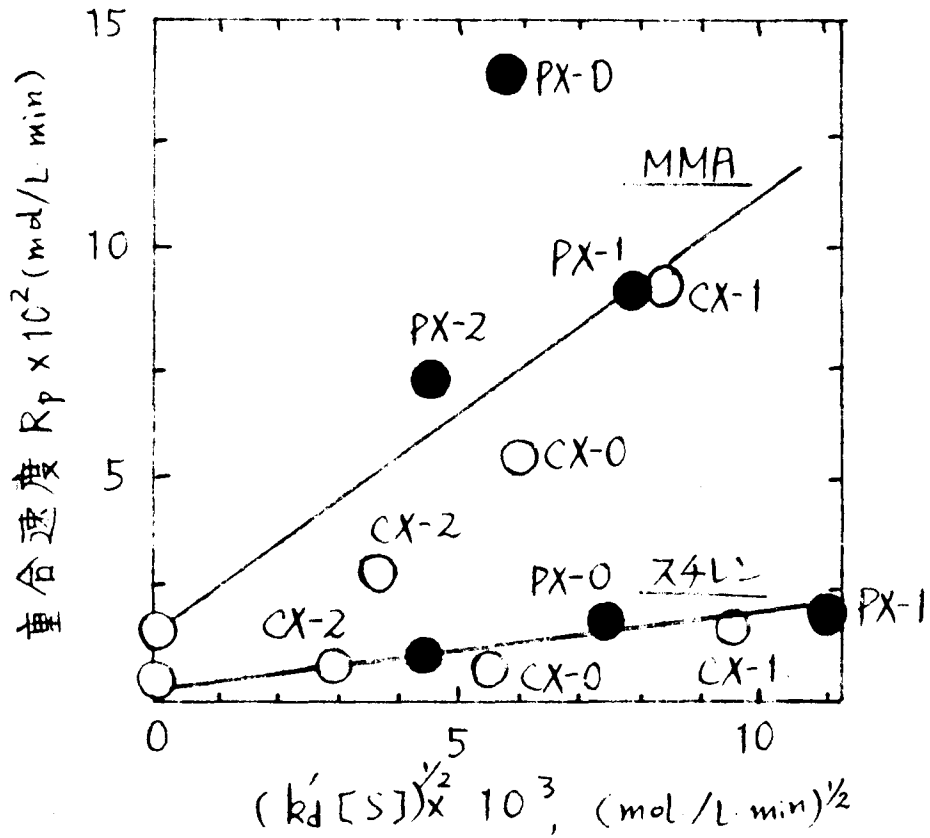


図1.5.9 ザニテート類の光分解速度と光重合触媒能の関係

第2章 ジチオカルバメート基およびザニート基を含む感光性ポリマーの合成とその光化学的挙動

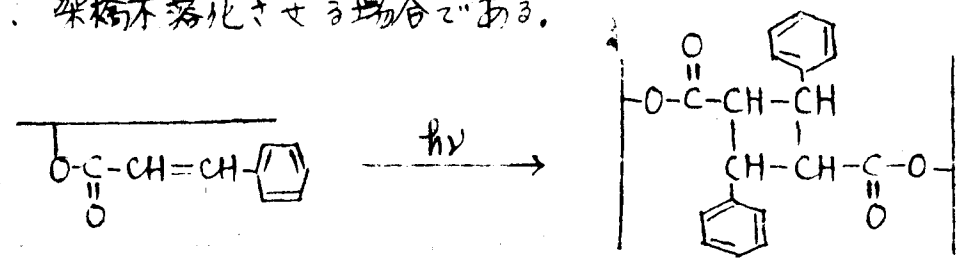
2-1 はじめに

感光性ポリマーは、最近写真印刷などの分野で実用的に注目されてきた官能性高分子の一種である。³⁵⁾ その感光原理には種々の形式があるが、これらの最も基本となる形には次の二つがある。

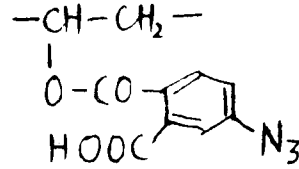
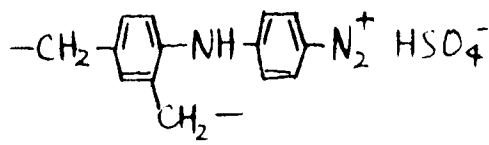
i) すでに市販されているポリビニル桂皮酸エステルで代表されるように、光照射により直鎖高分子間で架橋が起り、その結果溶剤不溶性となる原理を利用し、露光後、溶剤処理して、未感光部のみを溶解除去し、ネガに対応した凹凸面をつくる方法。

ii) これとは逆に、光照射された部分のみが溶剤可溶性になる場合、あるいは必ずしも凹凸面を必要とせず、感光部と未感光部の親水性あるいは親油性の相違を利用して、インキ、染料塗布により画像を生成させる方法(平板)。

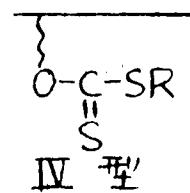
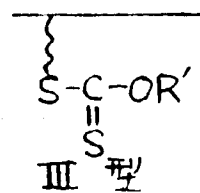
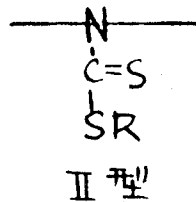
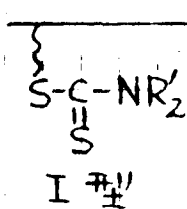
現在最も利用されているのは、方法 i) の光照射によりポリマーを架橋させる方法である。この光硬化の基本原理は、感光性ポリマーという一つの狭い領域の問題ではなく、高分子化学における架橋・重合、グラフトなどの問題と関連しつつ、高分子反応、反応性高分子の一部分としてその意義をもち、更に塗料、接着剤などの硬化という実用的利用へと発展させる可能性をもつものである。架橋反応をひきおこす感光基はこれまで数多く報告されているが、これらは大別して光=量化型と光分解型とに分けられる。前者は、例えば次のように桂皮酸類が光=量化して4員環を形成する事実を高分子に応用して、架橋不溶化させる場合である。



後者は、光により側鎖の官能基が分解し、ラジカルを生成するため、架橋がある形式で、その別として、下に示すジアリ化、あるいはアジド化ポリマーなどがある。



著者は、前章において、ジチオカルバメート類およびザニテート類が、容易に光分解して、ラジカルを生成する点を述べた。そこで新しい光分解型の感光基としてジチオカルバメート基とザニテート基を用いて、感光性ポリマーの合成を検討した。これらの基は、高分子反応を利用する点により、市販の入手しやすいポリマーに比較的容易に導入する点ができる利点をもち、ポリマーの化学的改質という点からも興味ある結果が期待できる。これらの基を含むポリマーを高分子反応により合成する点を考えるとき、感光基とポリマー部分の結合様式によって、ジチオカルバメート(R-SCSNR₂)型なら、R部がポリマー部分であるもの(I型)とR₂N部がポリマー部分であるもの(II型)とがある。同様にザニテート(R-SCSOR')型なら、それ以外III型とIV型とがある。



著者の研究室では、I型、II型、III型の3つの型のポリマーを高分子反応により合成した。I型、III型のようなポリマーは、ハロゲンをもつポリマーに、それぞれ $\ominus\text{SCSNR}'_2$ あるいは $\ominus\text{SCSOR}'$ を反応させて得られるわけであるが、この場合、普通の有機反応とちがって、すべてハロゲンをもつポリマーが反応するわけではなく、まずこの反応の前、 $\ominus\text{SCSNR}'_2$ などが容易に反応するような活性ハロゲンと市販のポリマーに

高分子反応により導入する工夫が必要となる。そこで著者は、もっぱら活性ハロゲンをもつポリマーと SCSNR_2 あるいは SCSOR' とを反応させたが、その後、著者の研究室で³⁶⁾ SCSNR_2 はポリ塩化ビニルや塩素化パラフィンのような不活性な市販のハロゲン化ポリマーでも、比較的容易に反応する条件が見出され、ポリマーの化学的改質への道が開かれた。

以下 2-2 では、高分子反応を用いて、種々のジチオカルバメート基を含むポリマーを合成し、それらの感光性、光グラフト反応について述べる。

2-3 では、種々のサニラート基を含むポリマーの合成とそれらの感光性、光グラフト反応について述べる。

2-2 ジチオカルバメート基を含む感光性ポリマーの合成とその感光性 光グラフト共重合

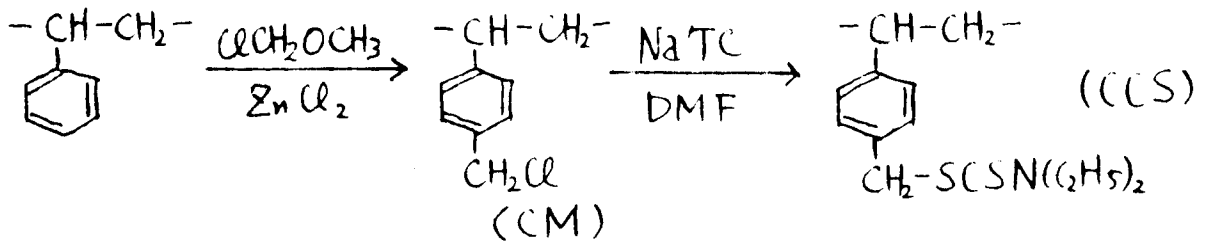
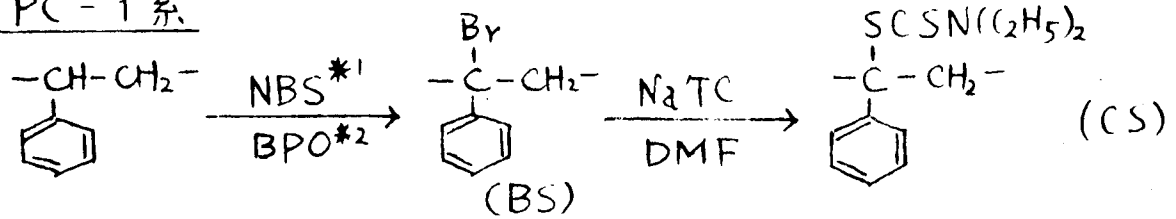
前章 1-2 で述べたように、ジチオカルバメート類は光照射によって、ラジカルを生成する。PC系、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{-SCSN}((\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 、CC系、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\overset{\text{CO}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_n\text{SCSN}((\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ とし、光分解のしやすさと高分子化のしやすさの両方を考慮すると、 $n=1$ の場合が最も適しているといえる。すなわち、光分解のしやすさは $n=0 \geq 1 > 2$ であるが、 $n=0$ の場合は高分子化が難しい。 $n=1$ の場合は、合成のときに用いるハロゲン化ポリマーが丁度活性となり、合成的に都合がよい。

2-2-1 ジチオカルバメート基を含むポリマーの合成

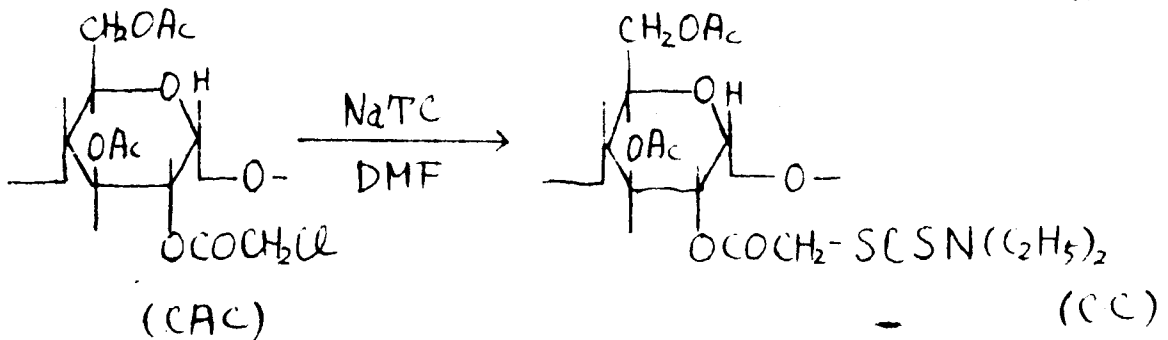
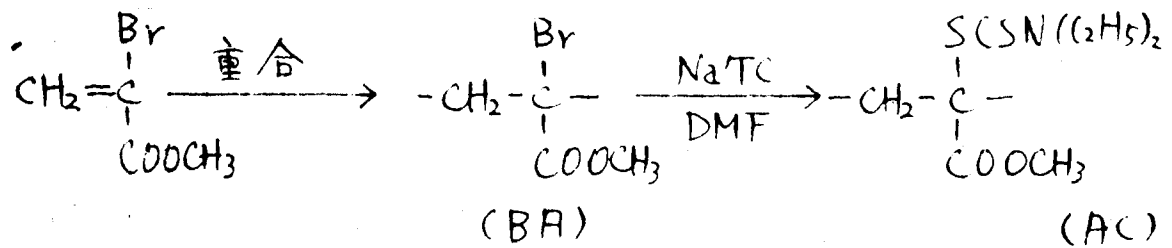
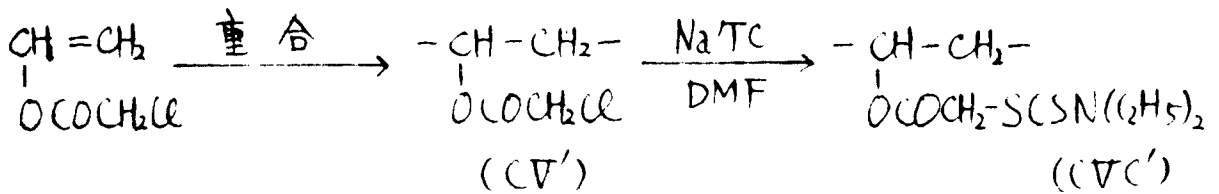
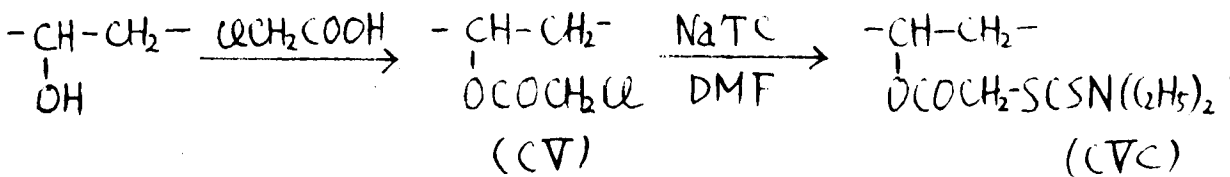
(a) I型ポリマーの合成

大河原、山科⁴⁾ は、I型ポリマーの中で、PC-I系、CC-I系について検討した。その概略を次式に示す。ここで NaTC は $\text{NaSCSN}((\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ の略称である。()内は、ポリマーの略称である。

PC-1系



CC-1系



*1 NBS: N-ブロムコハク酸イミドの略
*2 BPO: 過酸化ベンゾイルの略

特殊 n=2 系

大河原, 森下ら³⁶⁾は、非反応性といわれるポリ塩化ビニル (PVC) と NaTC の反応を検討し、きわめて緩和な条件で、ジチオカルボメート基が導入できる = とを見出した。こうしてえたポリマー (VTC) は、フェニル基やカルボニル基との共役に関係がないから、特殊 n=2 系とする。

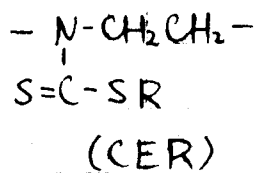
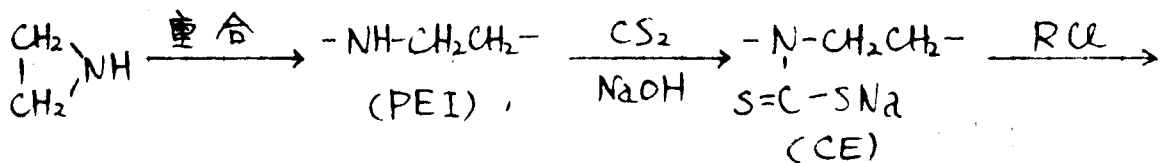


この他、PVC 類似の塩素を含むポリマーとして、塩化ビニル-酢酸ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、および塩素化パラフィンとの反応を試みられ、良好な結果をえている。

こうして得られた PC-1 系, CC-1 系, 特殊 n=2 系のうちのポリマーは、そのモデル化合物との、赤外吸収スペクトルの比較から、ジチオカルボメート基が導入されている = とを確認し、その置換率は、S 分析値や N 分析値から求められた。

(b) II 型ポリマーの合成

著者らはホリエチレンイミンを出発物質として、次の経路で種々の II 型ポリマーを合成した。各ポリマーは、() で示したように略称する。CEB は PC-1 系, CEA は CC-1 系, CEBu は特殊 n=2 系である。



- R : C₆H₅CH₂ (CEB)
 H₅C₂OCOCH₂ (CEA)
 n-C₄H₉ (CEBu)

PEI のジチオカルバミン酸塩 (CE) の合成

まず、用いたポリエチレンジイミン (PEI) はドイツ I. G. 社製の Polymin-P とエチレンジイミンを $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ³⁷⁾ を触媒として重合してえた PEI-3 である。この重合度は、Jones³⁸⁾ の式から誘導して得た次の粘度式から求めた。

$$\eta_{sp}/c = 2.8 \times 10^{-4} M_w \quad (c = \text{mol/l})$$

Polymin-P は黄色粘糊体で、その合成法は不明であるが、水、メタノールに可溶で、DMF、クロロホルム、エーテルに不溶。重合度 = 32。

PEI-3 は無色半固本で、水、メタノール、DMF、クロロホルムに可溶で、エーテルに不溶。重合度 = 164。

これら PEI のジチオカルバミン酸塩 (CE) は、水酸化ナトリウム水溶液中で、PEI と二硫化炭素を反応させて合成した。生成物はエーテル、メタノールで処理して吸湿性の黄色粉末となる。CE は水、メタノール、DMF に可溶で、エーテルに不溶。結果の一部を表 2.2.1 に示した。精製 CE は、DMF - エーテルで再沈したものである。代表例として CE-4 の赤外吸収スペクトルを $\text{Me}_2\text{NCSSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルと共に、図 2.2.1 に示した。1460 ~ 1480 cm^{-1} に $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 吸収があり、1100 cm^{-1} に $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 吸収があり、 NCSNa 構造を支持する。1650 cm^{-1} 付近の吸収は、 $\text{Me}_2\text{NCSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 1625 cm^{-1} のそれに対応し、ともにナトリウム塩の結晶水にもとづく吸収である。

ジチオカルバミン酸塩の定量は、Clarke の方法³⁹⁾ に従った。すなわち、ナトリウム塩を希硫酸で分解し、定量的に発生する二硫化炭素をメタノール-アルカリ水に吸収させてガンテートとした後、ヨウ素液で滴定する。この結果は表 2.2.1 に示したが、たとえば CE-4 にもるように、別にイオウのカロウス法により求めた値と一致することから、その精度は信頼できる。この結果、たとえば CE-3 の構造は次のようなものとなる。

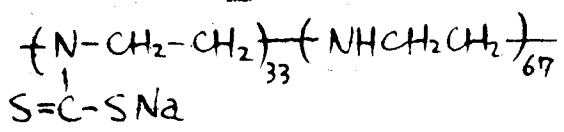


表2.2.1 CEの合成

	CE-3	CE-4	CE-5	CE-6
原料 PEI	Polymin-P	Polymin-P	Polymin-P	PEI-3
精製法*1	i)	i)	ii)	—
重合度	32	32	32	164
PEI g (mol)	18 (0.42)	6.5 (0.15)	5.7 (0.13)	15 (0.35)
CS ₂ g (mol)	48 (0.63)	12.2 (0.16)	9.2 (0.14)	25.6 (0.40)
NaOH g (mol)	20 (0.50)	6.8 (0.17)	5.4 (0.14)	14 (0.35)
H ₂ O ml	50	15	16	15
DMF ml	—	—	20	30
精製CE, 収量 g	29.8	10.1	10.6	43
DMF可溶分 %	ca. 80	ca. 83	ca. 100	ca. 90
反応率*2 mol%	32.7	23.4 (23.8)	26.6	31.3*3

*1 実験部参照

*2 Clarke法により求めた値。カッコ内はイオウの元素分析値から計算したもの。

*3 DMF-エーテルで精製したものを、さらに99%エタノール-エーテルで再沈精製したものは白色粉末で放置により黄変する。このものをClarke法反応率は38.1%。

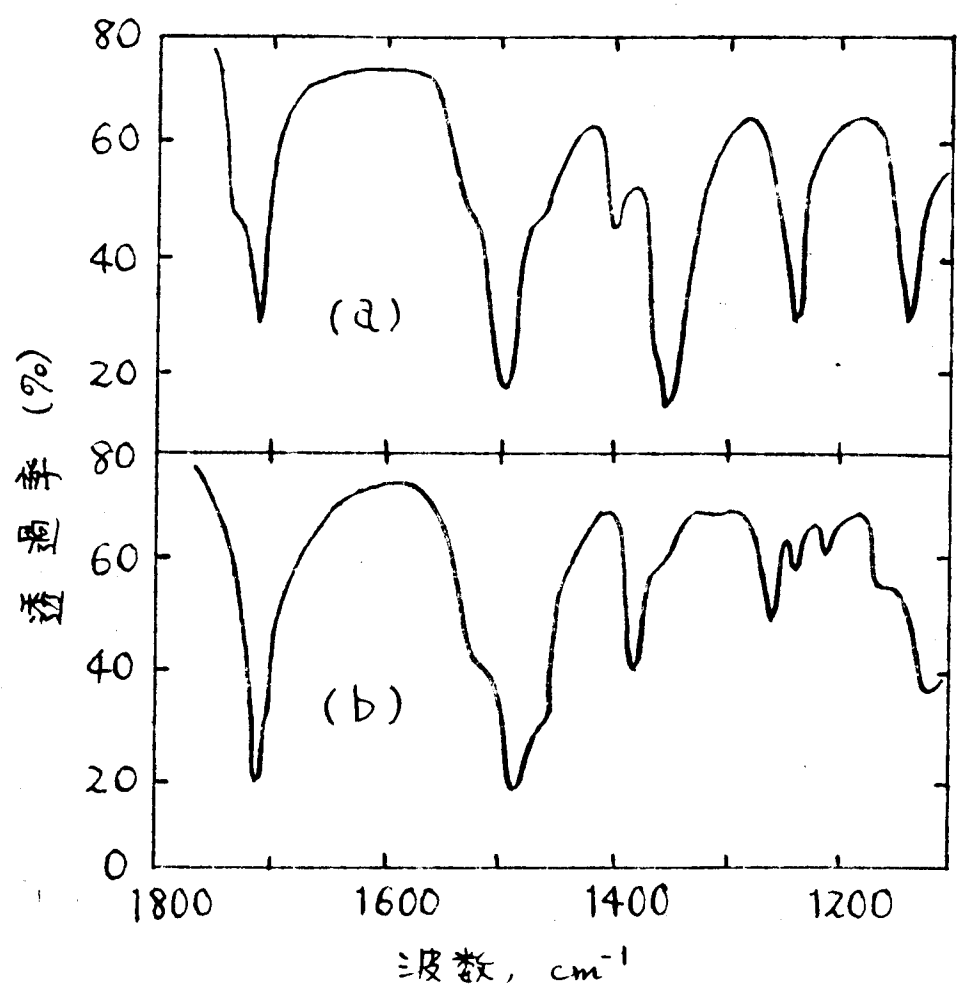


図2.2.1 $\text{Me}_2\text{NCSSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及びそのポリマー-CE-4
の赤外吸収スペクトル (KBr法)
{ (a) $\text{Me}_2\text{NCSSNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(b) ポリマー-CE-4

CE のアシル化 (CER の合成)

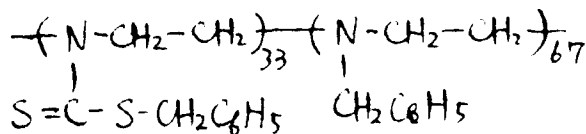
CE を DMF 中、室温で塩化ベンジル、クロル酢酸エチル、臭化ブチル等と反応させた。その結果を表 2.2.2 に示した。

表 2.2.2 CER の合成

	CEB-9 ^{*1}	CEB-10	CEB-11	CEA-3	CEBu
RX	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	EtOCOCH ₂ Cl	n-C ₄ H ₉ Br
g	21.6	5.0	6.3	6.1	6.9
CE	CE-3	CE-4	CE-6	CE-6	CE-6
g	11	3.5	6.8	6.8	6.8
収量, g	10.4	2.5	5.0	3.5	3.5
色	淡黄	淡黄	淡黄	赤紫	淡黄
N %	8.83 (8.87) ^{*2}	9.57 (9.28) ^{*2}			

*1 η_{sp} 0.048 (1g / 100 ml ベンゼン, 30°C) *2 計算値 (本文参照)

N% の解釈は難かしい。たとえば、CEB-9 において、-(S-SNa) 基 (32.7 mol %) のすべてが、塩化ベンジルと反応したとすれば、N 17.37% となり実測値と大きく異なる。別の実験で、PEI と塩化ベンジルの類似の条件でよく反応することからわかっている。また CEB の赤外吸収スペクトルには NH の吸収が認められない。PEI 自体の構造が複雑で、1級アミノ基 (末端基)、3級アミノ基を含むため正確な構造は表わせないが、上記の事実から、CEB に対し、カルバメート化されないすべての N がベンジル化されたとした次式を推定して計算したものが表 2.2.2 の計算値である。



CEB はベンゼン, クロロホルム, DMF, THF, = 硫化炭素, ジオキサンに可溶であるが, CEA, CEBu はこのうちベンゼンには不溶で, オルガン, 水, アルコール, アセトン, エーテルなどには不溶であった。赤外吸収スペクトルは一例として CEA のものを図 2.2.2 に示した。-S-CS- 吸収はもちろんであるが, CEB, CEA における, そのほかフェニル基, カルボニル基の特性吸収を明瞭に示している。

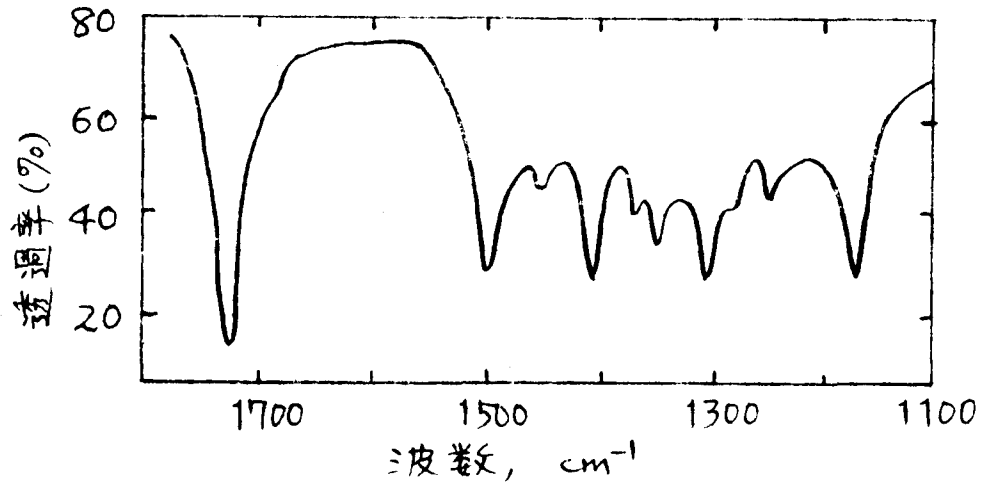


図 2.2.2 CEA-3 の赤外吸収スペクトル。(KBr 法)

以上得られたポリマーをその型 (=4オカルバメート基とポリマーとの結合様式) とその系 (モデル化合物との対応) によって整理しておく。

表 2.2.3 合成されたポリマー

ポリマー	ポリマーの型	モデルとの対応
CCS	I 型	PC-1 系
CS	I 型	PC-1 系
CVC, CVC'	I 型	CC-1 系
AC	I 型	CC-1 系
VTC, etc	I 型	特殊 n=2 系*
CEB	II 型	PC-1 系
CEA	II 型	CC-1 系
CEBu	II 型	特殊 n=2 系*

*本文参照。

2-2-2 ジチオカルバメート基を含むポリマーを幹ポリマーとした
光グラフト共重合

以上のようなポリマーが、前章1-2で述べたように、それぞれのモデル化合物と同様に光分解するならば、光グラフト共重合の幹ポリマーとなりうるはずである。このようなことは、既述したように大津ら²⁾の実験があるが、ジチオカルバメート基の含有率も低く、グラフト効率も低いものであった。本研究では、こうして得たポリマーをメニルモノマー (MMAあるいはスチレン) 中に溶解し、封管、紫外線照射して重合を行い、適当な溶媒を用いて分別し、グラフト効率を求めた。

(2) I型ポリマーとMMAの光グラフト共重合

大河原、山科ら⁴⁾は、ポリマー CCS, CS, AC について検討し、大河原、森下ら³⁶⁾は、ポリマー VTC について検討した。II型ポリマーとの比較のために、それらよりポリマーの分別とグラフト効率についての結果の一部を、ここに引用する。

ポリマー CCS と MMA の光グラフト反応

ポリマーの分別は図2.2.3に従って行った。

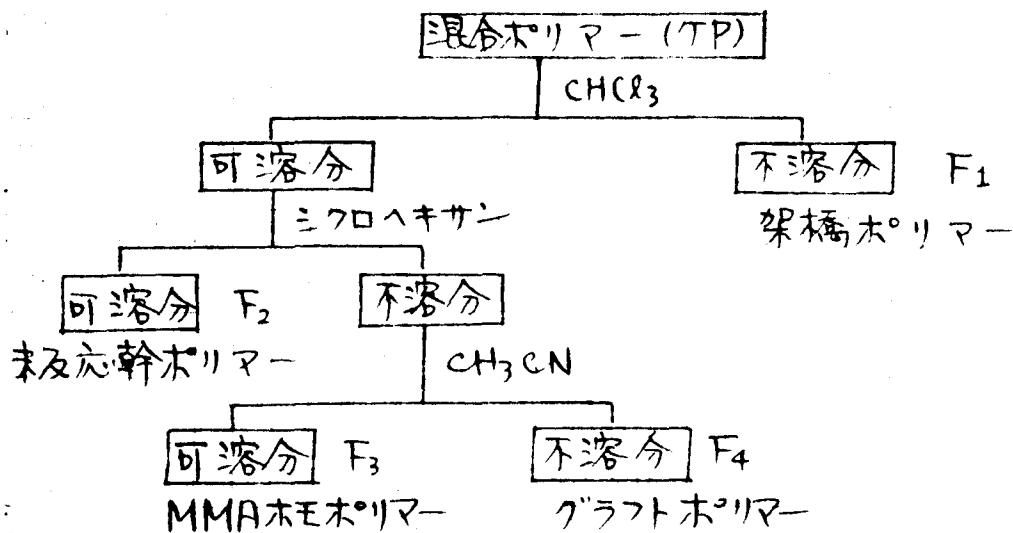


図2.2.3 グラフトポリマーの分別

(各溶剤20~30 mlで2時間加温処理)

表2.2.4 光グラフト共重合

幹ポリマー (P) (g)	MMA (ml)	時間 (min)	4x量 (TP) (g)	重合率 (%)	不溶分 (F ₁) (g)	CHCl ₃ 可溶分			*1 F _g	*4 P _g
						F ₂ (g)	F ₃ (g)	F ₄ (g)		
0.305 ^{*2}	5	90	1.312	21.53	0.82	0.005	0.15	0.32	0.85	17.5
0.291 ^{*2}	5	120	1.683	29.75	1.29	0.007	0.11	0.22	0.92	26.3
0.207 ^{*3}	5	60	1.063	18.40	0.59	0.005	0.08	0.31	0.90	18.5

*1 グラフト効率 (本文参照)

*2 ポリマー CCS-11

*3 ポリマー CCS-12

*4 MMA枝の平均重合度 (本文参照)

グラフト効率 (F_g) は、次式から求めた。

$$F_g = \frac{\text{グラフトした MMA}}{\text{重合した全 MMA}} = \frac{(TP - P) - F_3}{(TP - P)}$$

ここで、F₁ は MMA によりのみ橋かけされたものと仮定した。P は幹ポリマーの仕込み量である。分別結果の一部を表2.2.4 に示す。

表中、P_g は幹ポリマー中に存在する活性基のすべてがグラフトに参与したと仮定しての、活性基1個あたりの MMA 枝の平均重合度である。グラフトポリマー (F₄) 中のイキウ含有量は極めて少ないので、すべてではないとしても大部分の官能基が反応にあわがっていると考えられる。したがって P_g がこのような極めて小さい値と、さらに橋かけ不溶分の多いことは、前章のモデル化合物で確かめた事実とともに、CCS類が極めて大きい連鎖移動定数をもち、結果と考えられる。橋かけポリマー (F₁) の扱い方には問題があるが、見かけのグラフト効率 (F_g) は極めて高く、これらのポリマーがグラフト幹ポリマーとしてきた感光性樹脂として有望なことを示している。

ポリマー-VTC と MMA の光グラフト反応

ポリマーの分別は図2.2.4に示し、その結果を表2.2.5にまとめた。用いたすべての記号は、先に述べたものと同一である。

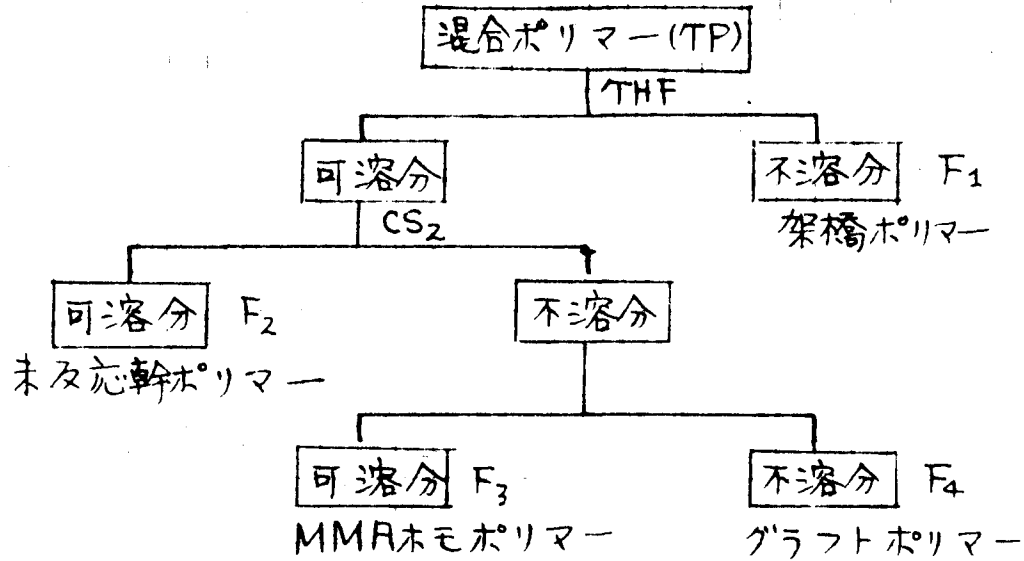


図2.2.4 グラフトポリマーの分別

表2.2.5 光グラフト共重合

溶媒: DMF 5ml, 30分光照射

幹ポリマー (P) 種類	(g)	MMA (g)	全ポリマー -(TP) (g)	重合率 (%)	F ₁ (g)	F ₂ (g)	F ₃ (g)	F ₄ (g)	F _g
VTC-1	0.230	5	0.419	4.0	0.22	0.003	0.046	0.130	0.76
VTC-2	0.120	5	0.406	6.1	0.06	0.00	0.032	0.182	0.89
VTC-1	0.344	5	0.559	4.6	0.05	0.01	0.040	0.419	0.81

(b) II型ポリマーとMMA, スチレンの光グラフト反応

著者は、II型ポリマーの中で、CEBをとりあげ、これに対するスチレンおよびMMAの光グラフトを試みた。CEBをモノマー-2をモノマーと溶媒に溶解し、空気を除いた封管中、20°Cで1時間紫外線照射した。メタノールに於て沈殿するポリマー (TP) を図2.2.5に示す方法で分別した。これはいくつかの予備実験の結果、選んだ分別溶解法であるが、各成分

の赤外吸収スペクトルはかなり複雑で、また F₃ にも S (定性) を含んでいて完全な分別とはいえないが、結果を表 2.2.6 に掲げた。

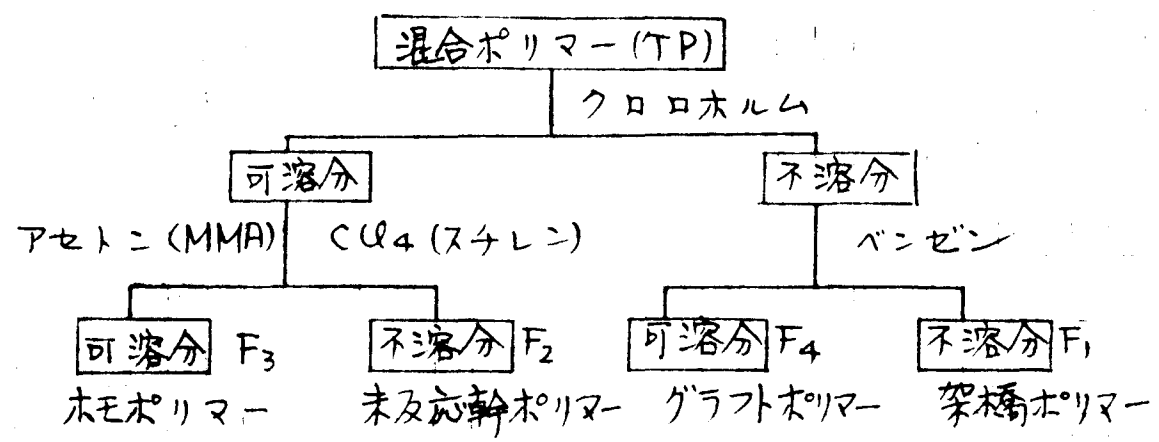


図 2.2.5 グラフトポリマーの分別

表 2.2.6 光グラフト共重合 (60 min. 照射)

CEB (g)	モノマー (g)	ベンゼン (ml)	TP (g)	F ₁ (g)	F ₂ (g)	F ₃ (g)	F ₄ (g)	F _g
0.196	MMA	4.680	5	1.538	0.23	0.02	0.53	0.60
0.197	スチレン	4.545	0	0.469	0.16	0.00	0.20	0.25
0.194	スチレン	4.545	5	0.526	0.14	0.00	0.30	0.09

表中のグラフト初率 (F_g) は、前述した式より求めたもので、架橋ポリマーも含む値である。先述した I 型ポリマーに MMA を光グラフトした場合のグラフト初率 (0.8 ~ 0.9) に比べ、この場合はかなり低い値を示す。(特にスチレンの場合)。これは、一般に重合抑制作用を示すニヒク多量のアミノ基イミノ基が幹ポリマー中に含まれていること、そしておそらくそのためにグラフト枝の重合度も低く、溶剤処理において溶解損失が多いのが原因と思われる。スチレンの場合、F₁ ~ F₄ の合計が TP よりはるかに少ないことが示している。

2-2-3 ジメチルオカルバマート基を含む感光性ポリマーの感光性試験

以上のように、I型、II型ポリマーとも、光照射により、容易にグラフ共重合または架橋を行うので、感光性樹脂として利用できるはずである。そこで実際に亜鉛板上にフィルムをつくり、感光性を試験した。ネガとしては Eastman Kodak 社製のグレースケールを用い、100W 高圧水銀燈から 10cm の距離で所定時間照射後、ベンゼンで現像した。このとき便宜的に橋かけ剤としてジエチレングリコールジメタクリレートと、増感剤としてはベンゾインメチルエーテルを用いて、種々の条件で検討した結果、この両剤が共存するとき、最も高い感光度を示すことがわかったので、以下には、両剤を用いたときの感光度を比較のためにあつた。

感光度の表示法としては、問題があるが一応、現像後の残留樹脂膜の示す最高グレースケールの級数をとることに用いた。Minsk⁴⁾ は、一種の感光性樹脂の感光度の表示に、ポリビニル桂皮酸エステル (PCA) を基本として、試料 X の感光度 S_x を次式であらわした。

$$S_x = S_c \times \frac{\text{anti log } D_x}{\text{anti log } D_c}$$

ただし S_c は未増感 PCA の感光度で 2.2 とする。 D_c, D_x はそれぞれ PCA および試料についての、グレースケール識別限界における濃度係数である。著者の条件では、 $D_c = 0$ であつた。またスケール級数 1, 3, 5, 6 に対応する濃度係数をそれぞれ 0.36, 0.96, 1.54, 1.84 として S_x が求められる。これを次表中 () 内に示した。以下、I型ポリマーとII型ポリマーの感光度試験の結果の一部を表 2.2.7 に示す。現像液としてすべてベンゼンを用いた。

表2.2.7 各種ポリマーの感光度

種類	S %	橋かけ剤	増感剤	照射時間 min.	感光度	
		mg	mg			
PCA		50	10	5	90	3 (20)
KPR					20	7
CS-1	10.51	50	6	3	75	0
CS-5	6.45	50	6	5	120	0
CCS-3	6.92	33	10	7	90	5 (76)
CCS-5	6.45	40	10	7	90	5 (76)
CCS-10	6.59	20	10	7	90	6 (152)
AC-1	8.08	50	10	5	90	1 (5)
VTC-1	20.9	50	10	5	60	5
"	"	50	10	5	180	9
AcTC-1	20.7	50	10	5	180	6
CEB-9	N% 8.83	50	10	0	120	5
"	"	50	10	5	60	6
"	"	50	10	5	120	7
CEB-11		50	10	5	90	4
CEA-3		50	10	5	90	3
CEBu		50	10	5	90	4

*1 与えられた合成条件でえたポリマーをポリマー記号に番号を付けて示した。
 *2 $[CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2]_2O$ *3 $C_6H_5CO C(OCH_3)C_6H_5$
 *4 () 内は Minsk の表示法による値、本文参照。
 *5 ポリビニル桂皮酸エステル
 *6 Eastman Kodak 社の PCA で、増感剤などを配合するのみ。
 *7 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体に NaTC を反応させて得たもの。
 *8 現像溶媒としてクワトロホルムを使用。

以上の結果より次のことが結論できる。

i) CCS, VTC, CEB などは、PC 月と同等か、それ以上の感光度を示し、感光性樹脂として利用できる。PCA の場合は、 $\lambda_c < \lambda_k$ の光量化による橋かけを原理としているが、著者らが合成したこれらのポリマーは、光分解による橋かけに基づいたもので、増感剤、橋かけ剤の選択も当然意味が異なるであろうし、この点は更に検討が必要である。この問題を解決せしめれば、KPR に匹敵する感光度を示すであろう。

ii) I 型ポリマーの CCS などと、II 型ポリマーの CEB とは、感光度の点では大きな差異は認められな。

iii) PVC という安価なポリマーから容易にえられる VTC が、かなりの感光度を示すということは、感光性樹脂として有望であるばかりではなく、PVC の化学的改質という点からも興味がある。

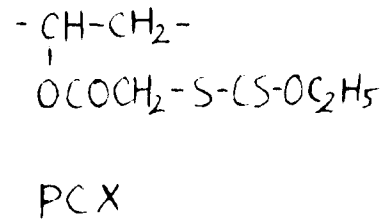
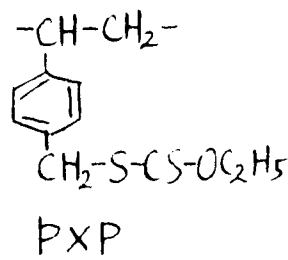
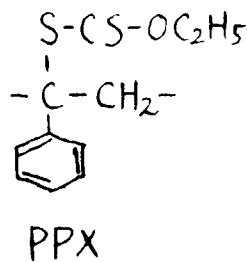
2-3 ザンテート基を含む感光性ポリマーの合成とその感光性、光グラフト共重合

前章 1-4, 5 で述べたように、ザンテート類は光照射によって、ラジカルを生成する。そして、PX 系、CX 系とも、光分解のしやすさは、 $n = 1 > 0 > 2$ であった。一方、先のジチオカルバメート類にもいえたように、高分子化のしやすさは、 $n = 1$ の場合であるから、著者らは、モデル化合物 PX-1 (あるいは BX) , CX-1 に相当するポリマーを合成し、その光化学的挙動を検討した。なお、本研究で合成したポリマーはすべて III 型ポリマーで、IV 型ポリマーについては検討しなかった。

2-3-1 ザンテート基を含むポリマーの合成

著者らは、ジチオカルバメートを含むポリマーの場合と同様にして、次示すポリマー PPX, PXP, PCX の合成を試みたが、PCX の合成は

現在満足な結果をえていない。PPX, PXP はともにエチル化合物PX-1に、PCXはCX-1に相当する。



ポリマー PPX の原料としては、前節で述べたように、ポリスチレンを NBS / BPO 系で臭素化したポリ(α-ブロムスチレン) (BS と略) を用いた。その臭素含量にもとづいて、約3倍モルの KEX (KSCSO₂C₂H₅ の略称) を用い、両者を DMF 中で反応させ、メタノールにあけて、ポリマーを析出させた。実験結果の数値を表2.3.1に示した。その赤外吸収スペクトルの一例を図2.3.1(b)に示した。エチル化合物PX-1の赤外吸収スペクトル(図2.3.1(a))とくらべ、-S-CS-OC₂H₅基が導入されているのは明瞭である。

ポリマー PXP は、常法によりポリスチレンをクロルメチル化したもの (CM と略) を約2倍量の KEX と DMF 中で反応させて合成した。結果を表2.3.2に示し、その赤外吸収スペクトルの一例は図2.3.1(c)のとおりである。

BS, CM とともにハロゲン化ベンジル型で活性があるが、カンテート基の導入量 (S 分村) からみる、CM は塩素化物であるのに、臭素化物の BS より反応性がよい。これは CH₂Cl 基がポリマーの主鎖からかなり離れた位置にあり立体的な障害を受けないと考へられる。高分子反応ではしばしば経験的事実である。前節において、BS, CM と NaSCSN(C₂H₅)₂ との反応が円滑に進行することを述べたが、カンテートの場合は、反応中または生成物の精製中にしばしばゲル化のあつることがあり、処理条件がジカチカルバメートの場合にくらへ敏感なようである。

表2.3.1 ポリマ PPX の合成'

BS (g)	KEX (g)	KEX/BS (mol/mol)	DMF*1 (ml)	温度 (°C)	時間 (hr)	生成物		記号
						収量 (g)	S (%)	
2.4	2.7	2.7	20/10	100	2	2.0	6.86	PPX-1
2.0	1.8	3.0	30/20*2	70	4	1.7	1.53	PPX-2
2.0	1.8	3.0	15/15	40	22	1.3	7.26	PPX-4
4.0	4.0	3.0	40/35	25	72		ゲル化	PPX-6
3.0	1.5	3.9	35/15	25	19	2.6	2.92	PPX-9

*1 たゞ之は" 20/10 とは、BS を 20 ml の DMF にとかし、こゝに KEX を 10 ml の DMF にとかした溶液を加える = と。

*2 DMF のかわりにジメキサンを使用した。

表2.3.2 ポリマ-PXP の合成'

CM (g)	KEX (g)	KEX/CM (mol/mol)	DMF (ml)	温度 (°C)	時間 (hr)	生成物		記号
						収量 (g)	S (%)	
2.5	1.3	2.7	20/10	25	60		ゲル化	PXP-1
3.0	1.0	2.0	60/20	25	12		ゲル化	PXP-4
2.5	0.7	1.3	30/10	25	3	2.7	6.59	PXP-5
1.0	0.3	1.6	30/10	25	3	1.2	11.19	PXP-6
1.0	0.8	1.6	30/10	25	3	1.1	13.08	PXP-7
1.0	0.5	1.2	30/10	25	4	1.2		PXP-10
1.5	0.7	1.0	40/15	25	5	1.6		PXP-13

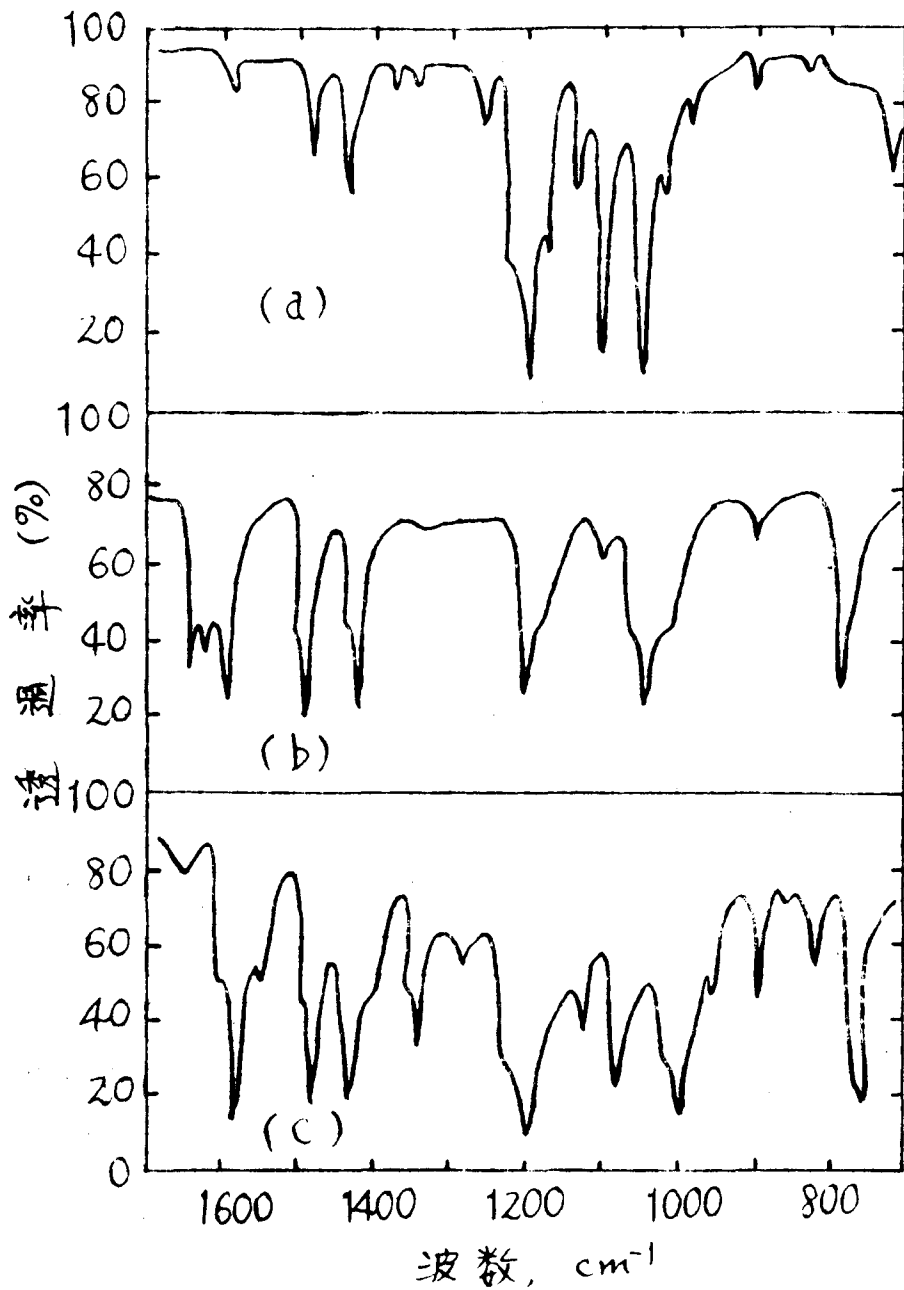


図2.3.1 エテル化合物PX-1, タウ"ホリマ-PPX, PXP
の赤外吸収スペクトル

(a) PX-1 ; CCl_4 溶液

(b) ホリマ- PPX ; KBr 法

(c) ホリマ- PXP ; フィルム

ポリマー PCX の合成は、現在満足な結果をえていない。ポリセニルアルコールをモノクロル酢酸がエステル化したもの (C₁₂, 27%) を DMF 中、KEX と 3 ~ 20 時間室温で反応させたものは、すべて精製中にゲル化した。モノクロル酢酸セニルの重合体 (C₁₀) をつくり、これに KEX を DMF 中反応させてえたものは、再沈殿精製の際乳濁し取扱、難いが、反応物の赤外吸収スペクトルには $\nu_{C=O}$ 1740, ν_{C-O-C} 1215, 1110, ν_{C-S} 1045 cm^{-1} の強い吸収を示し、サニテートの導入されていることがわかった。しかしこの系列はポリマーの物性の面で検討の余地がある。

2-3-2 サニテート基を含むポリマーを幹ポリマーとした光グラフト共重合

サニテート基が光によりラジカルに開裂するならば、この基を含むポリマー存在でセニルモノマーを光照射すれば、グラフト共重合が起るはずである。ポリマー PPX, PXP を MMA にとかし、封管中 1 ~ 2 時間紫外線照射を行った後、図 2-3-2 に示したように分別した。その結果を表 2-3-3 にまとめた。

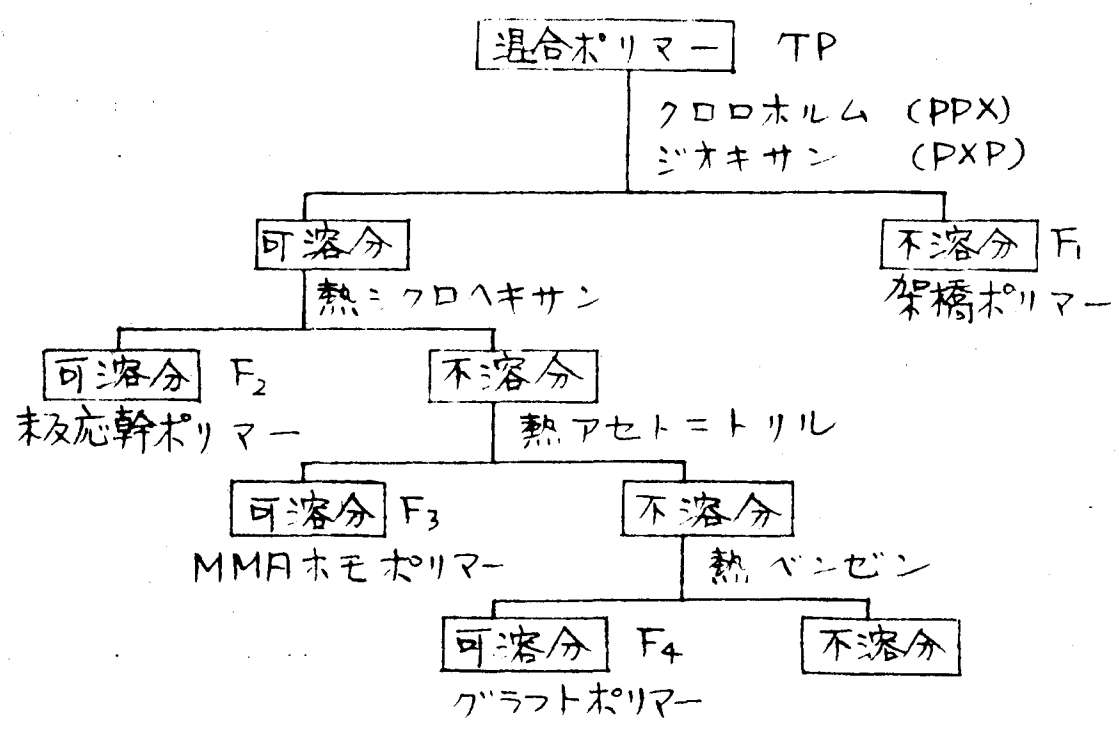


図 2-3-2 グラフトポリマーの分別

表2.3.3 光グラフト共重合
(MMA 5 ml)

幹ポリマー (P) 種類 (g)	時間 (min)	収量 TP, (g)	重合率 (%)	不溶分 F ₁ (g)	可溶分 ^{*1}				F _g ^{*2}	\bar{P}_g ^{*3}
					F ₂ (g)	F ₃ (g)	F ₄ (g)			
PPX-9	0.50	110	1.09	12.6	0.00	0.21	0.16	0.12	0.72	—
PXP-5	0.51	70	1.43	19.6	0.82	0.06	0.07	0.43	0.93	12.6
PXP-10	0.25	100	0.86	13.0	0.23	0.00	0.14	0.48	0.78	—

*1 PPX ではクロロホルム, PXP ではジオキサニ可溶分

*2 F_g , グラフト効率 = $(TP - P) - F_3 / (TP - P)$

*3 \bar{P}_g , 幹ポリマー中に存在するすべて9活性基にMMAがグラフトしたと仮定した場合の活性基当りのPMMA枝の平均重合度

架橋ポリマーはすべてMMAにより、架橋かけされたものとしてグラフト効率 (F_g) は 0.7 ~ 0.9 とかなり高い値を示した。幹中のすべて9のガンテート基がグラフトに参与したと仮定しての活性基1個あたりのMMA枝の平均重合度 (\bar{P}_g) が極めて小さいことは、前節のジチオカルバト基を含むポリマーの場合と同様である。これは、前章 1-4 において、¹⁴C同位元素を含むモデル化合物 PX-1 (BX2) について確かめたように、ガンテート基が光重合において極めて大きな連鎖移動定数を示すことから、グラフト共重合が主に連鎖移動によりおこるとして理解する事ができる。

2-3-3 ガンテート基を含む感光性ポリマーの感光性試験

次にこれらのポリマーの感光性樹脂としての性能を調べるために、PPX, PXP について、前節と全く同じ方法でその感光度を求めた。その結果を表2.3.4 に示す。

表2.3.4 感光度試験

ポリマー	架橋剤 ^{*1}	増感剤 ^{*2}	照射時間	感光度	
(mg)	(mg)	(mg)	(min)		
PPX-9	50	10	3	180	8
PXP-6	50	10	5	90	3
PXP-10	50	10	5	90	3
PXP-13	50	10	5	90	3
PCA ^{*3}	50	10	5	90	3

*1 $[CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2]_{20}$

*2 $C_6H_5COCH(OCH_3)C_6H_5$

*3 比較に用いたポリビニル桂皮酸エステル

今の場合、照射には100Wの高压水銀燈を用いたが、普通のネガを通して照射する場合、紫外線はあまり意味がない。むしろネガを通過する約400mμ以上の光線と、ガンテート類の特性吸収波長を向きなく、適当な増感剤の併用が望ましい。ここで用いたベンゾインメチルエーテルは便宜的なもので、この点はさらに検討しなければならない。しかし表2.3.4はこのような条件においても、一応PPX、PXPがかなりの感光性をもつことを示している。なお興味あることは、感光不溶化した場合のポリマーは一般に、少し疎水性となるのであるが、PPXの場合、感光部がかわって親水性になることである。その原因は不明だが、先述のガンテート基導入の場合と似て、主鎖に連結したガンテート基の光分解後の挙動は、モデル化合物やPXPなどの場合とやや異なった機構で進むのかも知れない。

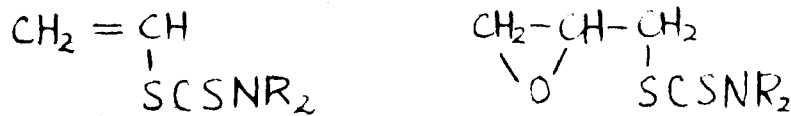
以上結論としていえることは、ガンテート基を含むポリマーは、一応感光性樹脂として有効であるが、ジケオカルボメート基を含むポリマーに比して、感光度の高いポリマーの安定性の点から、やや劣るようである。これは例えば、同じ型のポリマーであるPXPとCCSを比べれば明らかである。

第3章 ジチオカルバメート基を含むモノマーの合成とその重合

3-1 はじめに

著者らは、前章において、ジチオカルバメート基又はサニテート基を含むポリマーが感光性樹脂として有効であることを述べた。そしてこれらのポリマーを合成するとき、すべて高分子反応による方法を適用した。ところが、この方法は入手しやすい安価なポリマーより合成できるという利点をもつ一方、先述したように、反応中に好ましくないゲル化などの副反応がしばしば伴い、反応も完全にいくとはかまらず、ポリマー中に種々の構造部分が残り、感光性樹脂としての性能や物性によくないことが多かった。

そこで、著者らは、ジチオカルバメート基をもつモノマーをまず合成し、そしてその重合、共重合により、これらの欠点を回避でき、任意のジチオカルバメート基含量のポリマーを得ることを検討することにした。ジチオカルバメート基をもつモノマーとして、次に示すジカル重合可能な β -ビニルジチオカルバメートとイオン重合可能な γ -チオカルバミルチオエース、 β -エポキシプロパンの合成を試みた。ビニルモノマーは、前章I型特殊 $n=2$ 系のポリマー-VTCの構成成分となりうるものであり、エポキシドは、その変型とみなしうるものである。



ビニルモノマーの合成に関しては、Bauerらの加圧反応によるアセチレン法(後述)があるが、著者らは、実験室的合成に便利で新しいビニル化法を見出した。そこで、3-2では、モノマーの合成と共重合性について述べる。ビニルモノマーをつかって合成されたポリマーの感光性については、まだ検討していない。

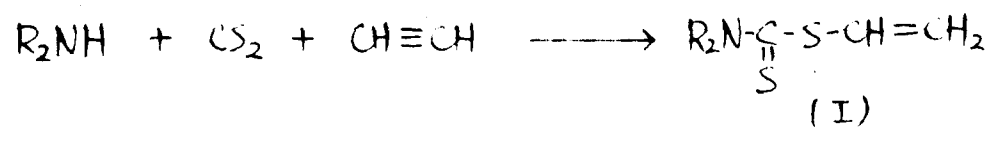
一方、エポキシドの合成に関する報告はないが、著者らは、エポクロル

ヒドリルジチオカルバミン酸ソーダ¹⁾による合成を検討中、ジチオカルバミン酸ソーダがエポキシド化合物の開環重合の触媒となりうるという面白い事実がみつき、エポキシドの合成と重合というテーマから離れて、ジメチルジチオカルバミン酸ソーダによるエポキシドの均一低重合反応を検討した。3-3では、その結果について述べる。

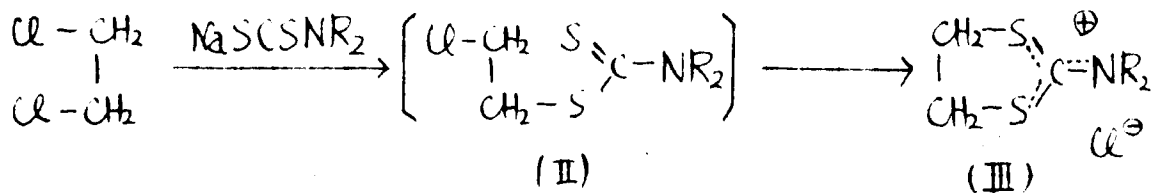
3-2 S-ビニル N,N-ジアルキルジチオカルバメートの合成と重合

本節では、ジチオカルバメート基をもつモノマーとして、まず S-ビニル N,N-ジアルキルジチオカルバメート (I) をとりあげ、その新しいビニル化法による合成と重合性について述べる。

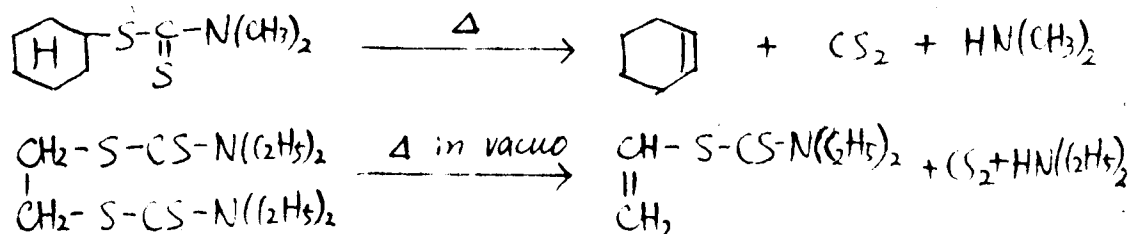
先に、Sauer⁴¹⁾は、S-ビニルジチオカルバメートを、次式で示すように、二級アミン、二硫化炭素、アセチレンを溶媒中、加圧下 (13~15 気圧)、130°C で、収率 52~60% づいてる。



著者らは、β-クロルエチルジチオカルバメート (II) の脱塩化水素により、I を合成するために、まず 1,2-ジクロルエタンとジチオカルバミン酸塩の等モル反応を試みたところ、期待した II は全く得られず、2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラウリウム塩 (III) と少量の置換体がえられた。カルボニウム塩 III の生成は、一度生成した 1 置換体 II の分子内置換反応の結果によるものとして解釈できる。(これに関しては 4 章 4-2 で詳しく議論する。) そこで、II の脱塩化水素による S-ビニルジチオカルバメート (I) の合成は断念した。



一方、S-アルキル-N,N-ジアルキルジチオカルバメートの熱分解反応を検討中、例えば次式に示すように、S-シクロヘキシルジチオカルバメートを熱分解することにより、シクロヘキセンが生成することを認めたとで、この反応をビニル化に応用することと考え、エチレニビス(N,N-ジエチルジチオカルバメート)の真空熱分解を試みたところ、収率よく期待するS-ビニルジチオカルバメートがえられたので、それら一般化し、えられたS-ビニルジチオカルバメートの重合性を検討した。



3-2-1 S-ビニル N,N-ジアルキルジチオカルバメートの合成
 本研究で用いたエチレニビス(N,N-ジアルキルジチオカルバメート)(IV)は、1,2-ジクロルエタンと2倍モル相当するジチオカルバミン酸塩との反応により、収率よく合成された。その結果を表3-2-1に示した。

熱分解は、まず試料IVを蒸留用フラスコに入れ、油浴上で融解し、1~2 mmHgに減圧し、窒素雰囲気下で行った。油浴温度が220°Cになると分解がはじまり、温度の上昇と共に、生成物が留出してくる。

(式(1))

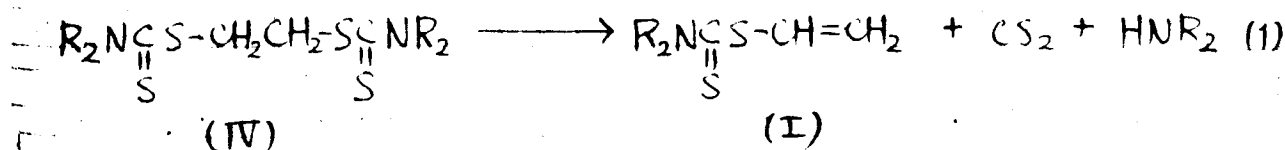



表3.2.1 エチレンビス(N,N-ジアルキルジチオカルバメート)

(IV) の合成

$(R_2N)C(=S)SCH_2$	融点, °C		収率 (%)	IR($\nu_{C=N}$) ^{*3} (cm^{-1})	UV(λ_{max}^{EtOH}) ^{*4} (m μ)
	実測値	文献値 ^{*1}			
IV _a $(CH_3)_2N$	188~9	193~4 189 ^{*2}	94	1495	250 277
IV _b $(C_2H_5)_2N$	93~5	94~5	95	1495	254 280
IV _c $(n-C_3H_7)_2N$ ^{*5}	102~3	112~3	98	1485	254 283
IV _d $(n-C_4H_9)_2N$	66~8	68	95	1490	254 283
IV _e  N ^{*6}	221~3		83	1480	255 288

*1 K. Pilgram, D. Phillips, F. Korte, J. Org. Chem., 29, 1848 (1964).

*2 A. W. Campbell, P. F. Tryan, Ind. Eng. Chem., 45, 125 (1953).

*3 KBr 法 (文献'42 参照)

*4 高波長の吸収は, N共役に関係し, 低波長の吸収は, S共役に関係する。(文献'5 参照)

*5 $C_{16}H_{32}N_2S_4$ 計算値: N 7.35%; 分析値: N, 7.10%

*6 $C_{14}H_{24}N_2S_4$ 計算値: C 48.27; H 6.94; N 8.04%
分析値: C 48.38; H 7.11; N 7.74%

このとき、式(1)に示したように、S-セニルジチオカルバメート (I)でも、二硫化炭素とアミンが生成するが、これらの一部はトラップ中あるいはそれ以外に式(2)に従って、ジチオカルバミン酸のアニモニウム塩が副生する。えられた S-セニル N,N-ジアルキルジチオカルバメート (I)の収率及び物理的性質を表3.2.2に示す。




以上の結果より、真空熱分解による本去は、先に述べたアセチレン法より、収率の点と実験室的合成の操作の簡便さの点で、より有用だといえる。S-セニルジチオカルバメートの同定には、次の方法を併用した。

i) 元素分析、ii) Sauerが報告している沸点、屈折率との比較 iii) 赤外吸収スペクトル: $3020 (H^{\lambda}=\text{C}), 1580 \sim 1605 (C=C)$ 及び $\nu'' 1475 \sim 1500 \text{ cm}^{-1} (S^{\delta-}-N^{\delta+})^{42)}$ iv) 紫外吸収スペクトル: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} 253 \sim 265, 280 \text{ m}\mu$ 。例えば、エチレンセス (N,N-ジエチルジチオカルバメート) (IVb) と S-セニル N,N-ジエチルジチオカルバメート (Ib) の赤外吸収スペクトルを比較すると、図3.2.1に示すように、Ibには新しく $3020 \text{ cm}^{-1} (H^{\lambda}=\text{C})$ および $\nu'' 1590 \text{ cm}^{-1} (C=C)$ に吸収があらわれ、 $1500 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ の領域にあるジチオカルバメート基にもとづくいくつかの吸収はそのままだっている。一方、この2つの化合物の紫外吸収スペクトルを比較すると、S-セニル体IbのS共役に基づく吸収(短波長側の吸収)が、IVbのそれに比して、長波長に移行している。これは、セニル基の共役効果によるものである。

この熱分解反応の副生成物としては、先に述べたように二硫化炭素と二級アミンの他に、この両者の反応によって生じたジチオカルバミン酸のアニモニウム塩がえられた。しかしながら、高融点を有するエチレンセス (N,N-ジメチルジチオカルバメート) (IVa) 及びヒポウジルス (IVe) の場合には、アニモニウム塩はえられず、相当する四置換体チオ尿素がえられた。

表3.2.2 S-ビニル N,N-ジアルキルジテオカルバマメ-本(I)の合成

$R_2NCSSCH=CH_2$	収率 (%)	沸点, °C (mmHg)		IR ^{*2} (cm^{-1})	UV(λ_{max}^{EtOH}) (m μ)	N %	
		実測値	文献値 ^{*1}			計算値	分析値
$(CH_3)_2N$ ^{*3}	90	82~3 (2)		3020 1590 1500	253 280 ^s	9.52	12.12 ^{*4}
$(C_2H_5)_2N$	95	93~4 (1)	92~3 (2)	3020 1600 1485	258 280 ^s	8.00	8.16
$(n-C_3H_7)_2N$	84	117~8 (2)	123~4 (8)	3020 1605 1480	262 282 ^s	6.89	6.99
$(n-C_4H_9)_2N$	98	130~2 (2)	144~7 (4~5)	3020 1580 1475	262 283 ^s	6.06	5.83
	85	140~1 (2)	151 (8)	3020 1595 1480	265	7.48	9.74 ^{*4}

*1 Sauer の報告 (文献'41)

*2 液膜。上から順に, $H_2C=C$, $C=C$, S_2C-N にそれぞれ
とれぞれの吸収を示した。

*3 n_D 1.6025 (20°C)

*4 テトラ置換テオ尿素の混入のために、満足な分析値はえられな
かった。(本文参照)

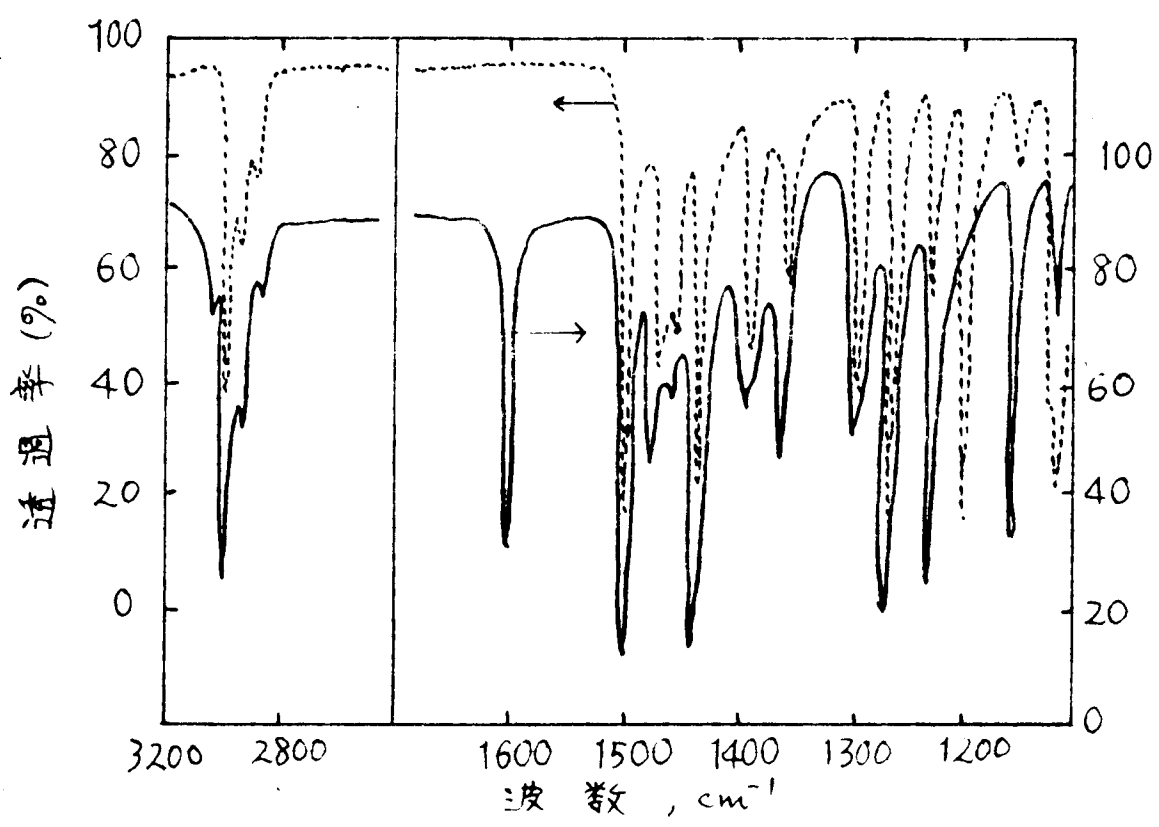


図3-2-1 IV_b (-----; KBr法) と Ib (—; 液膜) の赤外線吸収スペクトル

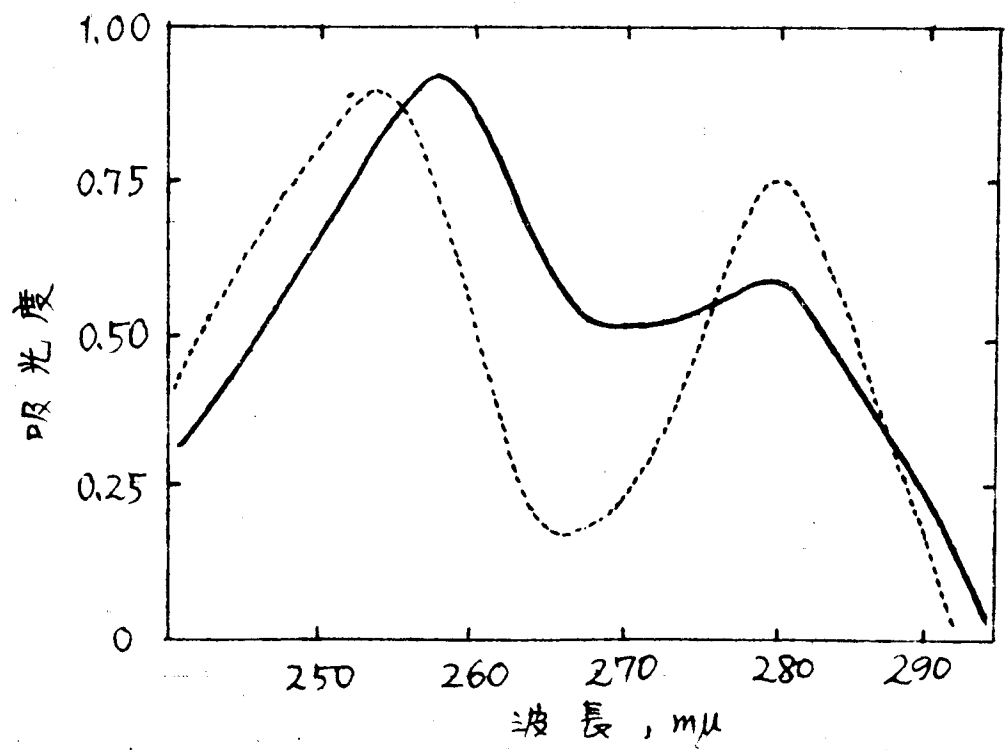
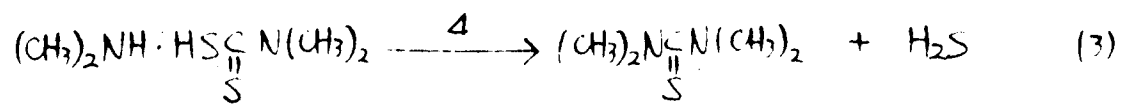


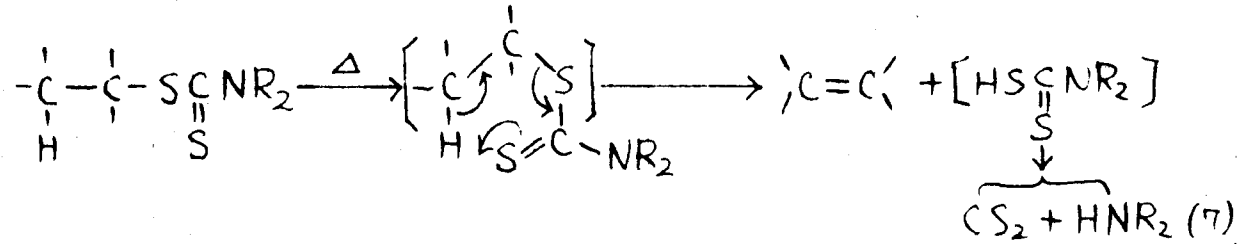
図3-2-2 IV_b (-----) と Ib (—) の紫外吸収スペクトル (エタノール溶液)

このチオ尿素は、N-モノアルキルジチオカルバミン酸のアンモニウム塩が熱分解して二置換チオ尿素を与えること⁴³⁾から考えて、やはり一度生成したアンモニウム塩が更に熱分解して生成したものであろう。

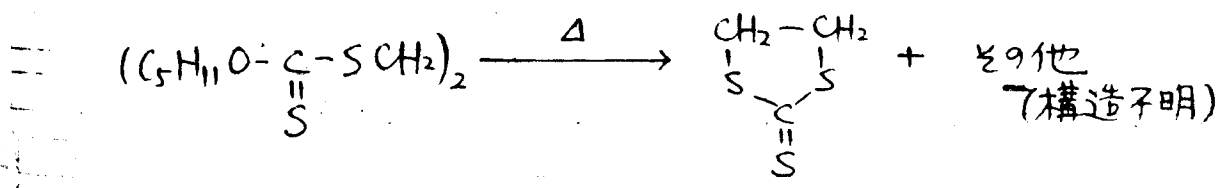


こうして生成したチオ尿素は、S-ビニルジチオカルバメート (Ia および Ie) と共に留出してきて、蒸留によっても完全に除去することは困難で、表3.2.2 で示したように、Ia, Ie では、満足な元素分析値がえられなかった。

2置換体IVの熱分解によるS-ビニルジチオカルバメートの生成機構としては、E1機構(単分子反応)とミス脱離機構(分子内反応)が考えられる。この機構を決定するための実験は行われなかったけれども、ジチオカルバメートと類似の構造を有するザンテート、カルバメート、チオカルボン酸エステル等の熱分解によるオレフィンの生成が、すべて環状遷移状態を経てミス脱離機構であるとされている⁴⁴⁾ことを考えれば、本反応の機構としては、式(4)のように、6員環遷移状態を呈するミス脱離機構が最も合理的であらう。



本反応は、IVのザンテートホモログであるエチレンビス(0-イソアミルザンテート)が熱分解して、次式で示すようにエチレントリチオカルボナートを与えること⁴⁵⁾と対称的である。このようにエチレンビス(ジチオカルボナート)とエチレンビス(ザンテート)が熱に対して全くちがった挙動を示すことは興味深い。




3-2-2 S-ビニル N,N-ジアルキルジチオカルバメートの重合性

S-ビニルジチオカルバメートの重合に関しては、ほとんど報告されていない。特に、その酸素ホモログと比較して、その重合性に関する定量的データは全くない。そこで、著者らはまず最初に、これらのラジカル単独塊重合を行った。用いた開始剤はアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) で、重合温度は 80°C である。その結果は、生成ポリマーの元素分析結果と粘度測定結果とともに表 3.2.3 に示した。

表 3.2.3 S-ビニル N,N-ジアルキルジチオカルバメートの単独重合

開始剤: AIBN 1 mol %; 温度 80.5°C; 時間 25 hr

R ₂ NCSSCH=CH ₂	R ₂ N	(g)	ポリマー 収量(g), (conv %)	N %		η _{inh} (30°C) ベンゼン溶液
				計算値	分析値	
Ia	(CH ₃) ₂ N	5.97	0.33 (6)	9.52	9.37	0.031
Ib	(C ₂ H ₅) ₂ N	5.87	1.83 (31)	8.00	7.86	0.071
Ic	(n-C ₃ H ₇) ₂ N	6.21	2.62 (42)	6.89	6.90	0.129
Id	(n-C ₄ H ₉) ₂ N	5.90	2.21 (38)	6.06	6.00	0.135
Ie	 N	5.78	0.16 (3)	7.48	7.27	0.032

Ia, Ie の場合、収率がきわめて低いのは、先述したように、モノマーの純度が低いためであろう。しかしながら、生成したポリマーは、Ia および Ie の場合ともすべて満足な N 分析値を与えた。得られたポリマーは、すべて固体としてとりだされたが、その粘度測定の結果をみると、その分子量はあまり大きくないようである。

次に、S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメート (M_1) とスチレン (M_2) との共重合を検討した。重合は AIBN を開始剤として、 60°C で行った。その結果は表 3.2.4 に示した。図 3.2.3 には、共重合体の組成曲線を示した。Finemann-Ross 法⁴⁶⁾ により各モノマーの反応性比 r_1, r_2 を求めると、(図 3.2.4 参照), $r_1 = 0.143 \pm 0.005$, $r_2 = 4.05 \pm 0.05$ と得られた。この結果より、S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメートは、スチレンに比べて、非常に反応性が小さいことがわかる。

表 3.2.4 S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメート (M_1) とスチレン (M_2) との共重合

開始剤: AIBN 0.46 wt%; 反応温度: 60.3°C

$\frac{M_1 *1}{M_1+M_2} \times 100$	時間 (min)	Conv. (%)	ポリマー中の N %	$\frac{m_1 *2}{m_1+m_2} \times 100$
9.84	75	5.64	0	0
28.05	75	5.15	1.00	8.00
49.25	80	4.65	2.16	18.1
68.90	80	3.89	3.49	31.7
82.80	90	3.65	4.85	47.9

*1 M_1, M_2 ; 各モノマーの仕込み量 (mol)

*2 m_1, m_2 ; 共重合体中の各モノマー組成 (mol)

得られた r_1, r_2 値を用いて、Alfrey-Price 式⁴⁷⁾ より、S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメートの共鳴因子 Q 値と極性因子 e 値を求めると、 $Q_1 = 0.45$, $e_1 = -1.54$ と得た。(このときスチレンの Q_2, e_2 値はそれぞれ 1.0, -0.8 ⁴⁷⁾ を用いた。)

$$r_1 = \frac{-Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)}$$

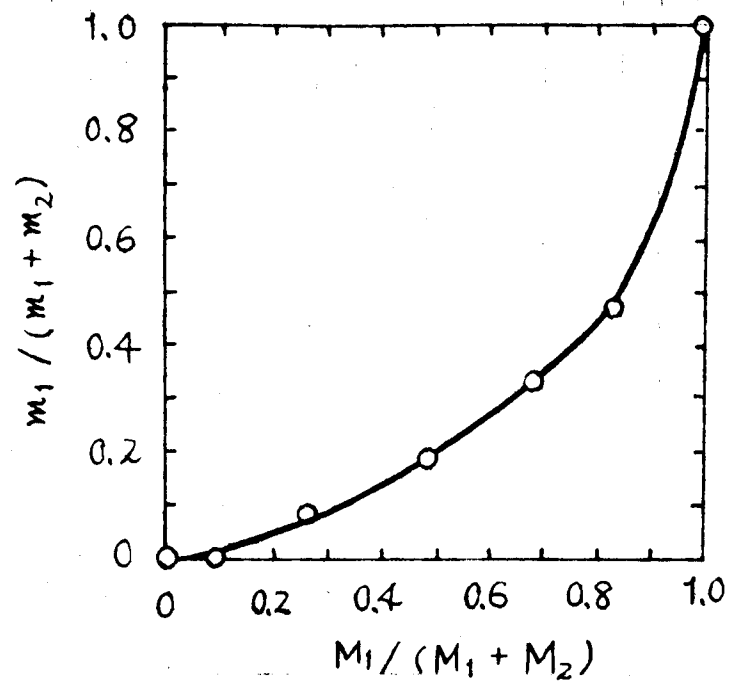


图3.2.3 共重合体组成曲线

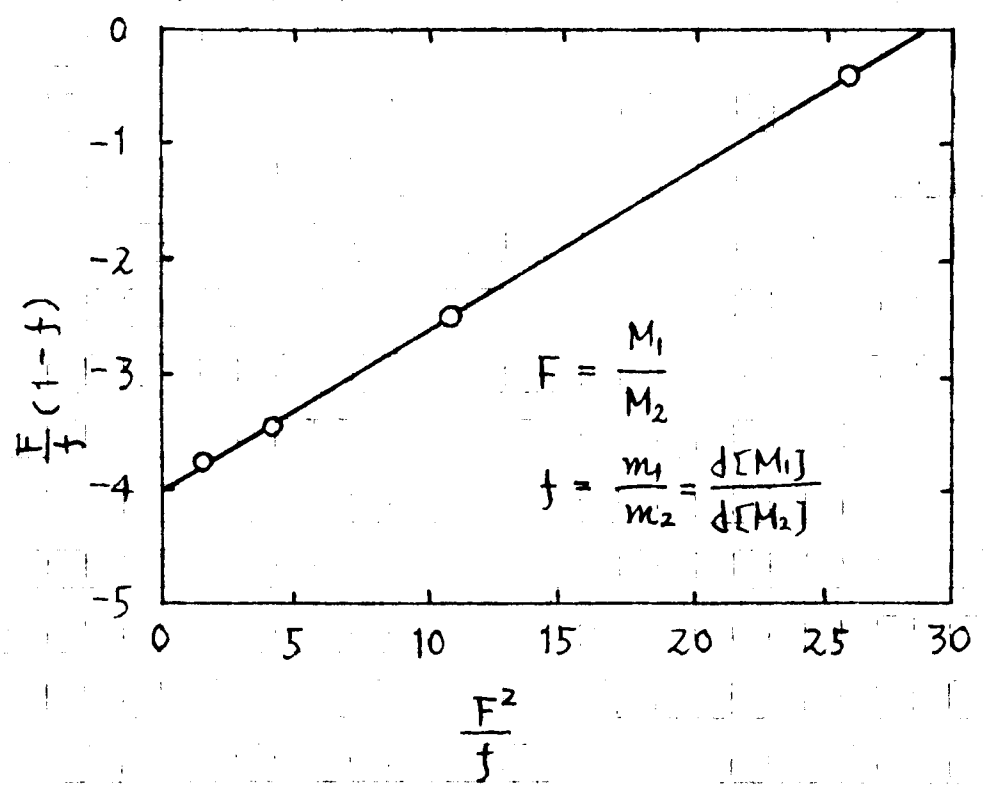


图3.2.4 Finemann-Ross法による反応性比 r_1, r_2 の決定

$$\frac{F}{f}(1-f) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

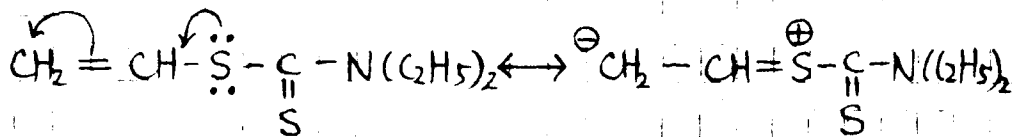
表3.2.5には、S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメートとその酸素ホモログのQ, e値をまとめた。

表3.2.5 S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメート
及びその酸素ホモログのQ, e値

モノマー	Q 値	e 値	文献
$(C_2H_5)_2N-CS-S-CH=CH_2$	0.45	-1.54	本研究
$(C_2H_5)_2N-CO-S-CH=CH_2$	0.35	-1.49	文献 48
$(C_2H_5)_2N-CO-O-CH=CH_2$	0.02	-1.10	文献 48

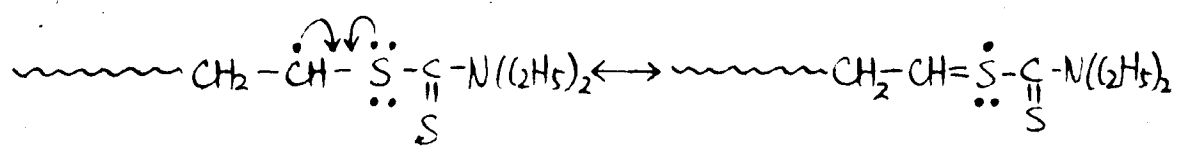
これより、S-ビニルジチオカルバメートの共鳴因子Q値は、S-ビニルチオールカルバメートのそれに近く、O-ビニルカルバメートのそれよりも大きいことがわかる。この事実は、ビニル基のラジカル反応性に及ぼす、チオニイオウの効果は、スルフィドイオウのそれよりも極めて小さいことを示す。またこの事実は、種々のS-ビニル化合物の重合において、S-置換基がビニル基の反応性にほとんど影響しないというOverberger's⁴⁸⁾の結果に一致している。

S-ビニルジチオカルバメートの極性因子e値が、頁の値をとることは、次に示すように、スルフィドイオウ原子の電子供与共役効果 (electron-releasing conjugative effect)⁴⁹⁾によって説明できる。



一方、S-ビニル化合物が、O-ビニル化合物に比べ、その共鳴因子Q値がきわめて大きいのは、生長末端ラジカルがスルフィドイオウの原子価拡大を伴う電子共出共役効果 (electron-sharing conjugative effect)⁴⁹⁾による安定化が考えられる。この共役効果には、イオウ原子の3d軌道と

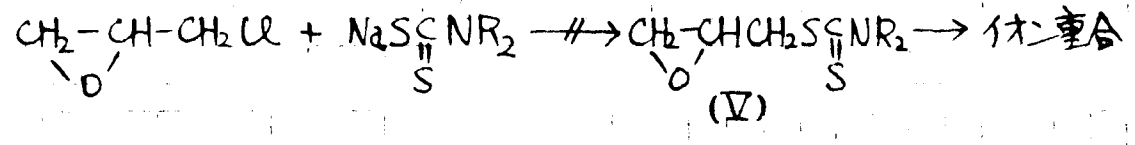
利用しなくてはならないので、3d軌道を持たない酸素ホモログでは、このタイプの共役は考えられない。



3-3 非プロトン極性溶媒中でのジメチルジチオカルバミン酸ソーダによるエチレンオキシドの均一低重合反応

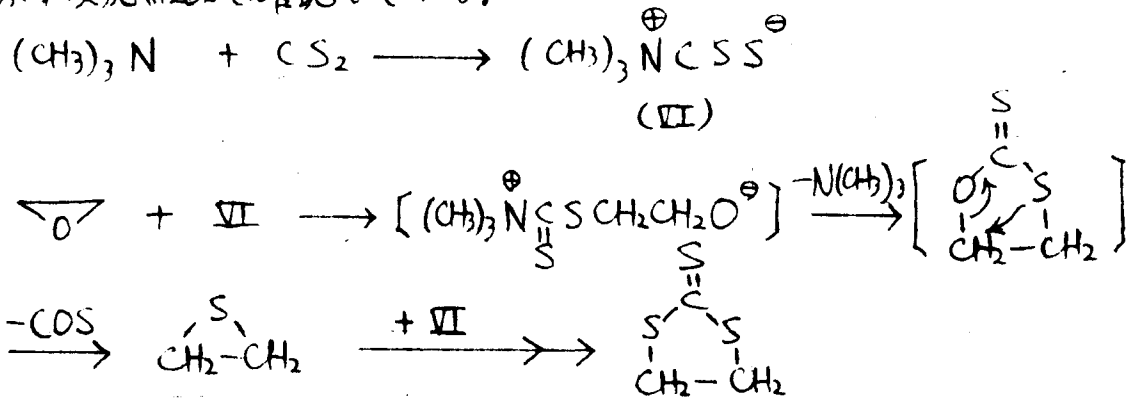
——ジチオカルバメート基をもつエポキシドの合成の試み——

前節では、S-ビニルジチオカルバメートのラジカル重合を試みたところ、ジチオカルバメート基による成長ラジカルの共鳴安定化のために、高重合体がえられないことを述べた。そこでイオン重合によって、ジチオカルバメート基をもつポリマーをえる目的で、本研究では、ジチオカルバメート基をもつエポキシド化合物の合成を試み、まず次のようなルートで、1-N,N-ジアルキルカルバミルチオ-2,3-エポキシプロパン (V) の合成を計画した。ところが、種々の条件下で、エポフロルヒドリン (EPQ) とジチオカルバミン酸ソーダとの反応を検討したが、現在のところ、Vはえられない。

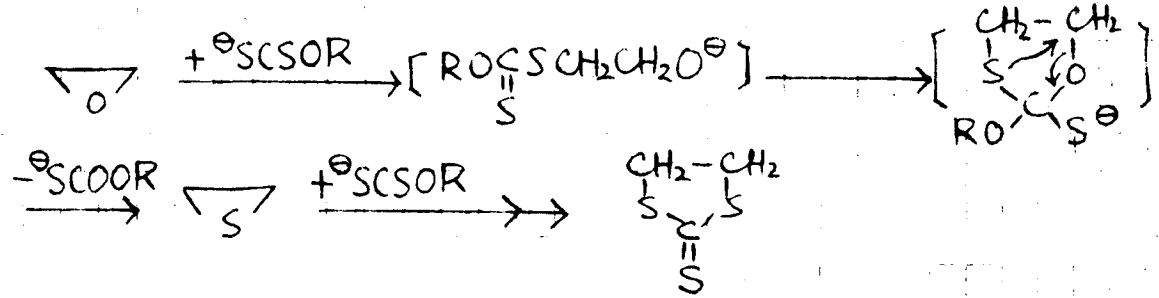


一方、この反応を種々の溶媒中で検討しているさい、ジメチルホルムアミド (DMF) 中では、室温でエポキシドがジチオカルバミン酸ソーダにより容易に重合する=ことを認めたので、Vの合成はこゝでとりやめ、ジチオカルバミン酸ソーダによるエチレンオキシドの重合について詳しく検討することにした。興味あることに、この重合反応は、次に示す Durden's⁵⁰⁾ の報告している加圧下でのジチオカルバミン酸塩とエポキシドの反応が、エチレン

トリチオカルボナートを与える = と、極めて対称的である。すなわち、Durden's⁵⁰⁾は、トリメチルアミン、二硫化炭素及びエポキシ化合物を、150°Cで加圧して、エチレントリチオカルボナートを収率よくえている。この反応の機構は次のスキームで示すように、トリメチルアミンと二硫化炭素から生成するジチオカルバメートイオン (VI) がエポキシドと反応して以下に示す反応経路を確認している。



この反応は、ジチオカルバメートイオンと類似構造をもつサニレートイオン ($^\ominus\text{S}-\text{CS}-\text{OR}$) が室温で容易にエポキシドと反応して、トリチオカルボナートを与える次の反応の機構⁵¹⁾に似ている。



一方、不均一系でのエポキシドの塩基触媒重合に関する研究⁵²⁾は、数多くあるが、均一系での重合に関する報告は比較的少ない。最近、Price's⁵³⁾は、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中で、t-BuOKによるエポキシドの重合を報告している。本節では、室温、DMF 中でのジメチルジチオカルバミン酸ソーダによるエチレンオキシドの段階的閉環重合についてその結果を述べる。

3-3-1 予備的実験

著者は、最初、ガンテートの場合⁵¹⁾と同じようにいくものと考えて、DMF中、種々のエポキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド）と2倍モルのジメチルジチオカルバミン酸ソーダとを反応させたところ、予期に反して、すべての場合に相当するエチレントリチオカルボナートは全く得られず、激しい発熱を伴って、多量の粘糊な物質をえたのみである。反応後、水浴上で液相を熱して、溶媒と未反応物を除去した後、粘糊な残渣をえたことは、この系で重合が起こっている証拠と考えられる。そこで、DMF中、エチレンオキシド（EO）又はプロピレンオキシド（PO）に触媒量（約5モル%）のジメチルジチオカルバミン酸ソーダ（水和物）以下MDTCと略記）を加えて、室温で放置すると、表3.3.1に示すように分子量の低い粘糊な重合体が生成し、そしてこの時溶媒として用いたDMFが、MDTCの触媒活性に大きく働いていることがわかった。

表3.3.1 エポキシドのMDTCによる重合（予備的実験）

室温, 反応時間: 55 hr.

種類	エポキシド (g)	MDTC (mol%)	DMF (ml)	生成物		
				収量 ^{*1} (g)	η_{rel} ^{*2}	分子量 ^{*3}
EO	15.0	4.9	10	13.5	1.15	456
EO	14.3	3.2	0	4.3	1.11	374
PO	11.0	6.0	7	6.8		
PO	13.3	5.1	0	2.5		

*1 生成物は次のように単離した。すなわち、反応後、加温により未反応物を除去した後、多量の酢酸エチル中に注入し、沈殿する未反応MDTCを分別する。口液を2mm Hgの減圧下、80°Cまで加熱して、溶媒を完全に除去すると、生成物として粘糊な残渣を得る。

*2 4%ジオキサニ溶液

*3 $[\eta] \text{ (ml} \cdot \text{g}^{-1}) = 0.083 M^{0.59}$ (実験部参照)^{52b)}

3-3-2 エポキシドの重合速度と生成ポリマーの分子量に及ぼす MDTC 濃度の影響

以上の予備実験の結果によつて、たしかにジメチルジチオカルバミン酸ソーダ (MDTC) がエポキシドの重合を開始するニトがわかつたので、この重合反応の機構を知るために、MDTC の添加量と変化させて、EO の重合速度及び生成ポリマーの分子量に及ぼす MDTC 濃度の影響をしらべた。重合法、生成物の分離については、実験の部に記した。その結果は、表 3.3.2 にまとめられた。

得られた時間～反応率関係は、図 3.3.1 に示した。反応率 80% 位まで直線関係が成立する。重合速度と MDTC の添加量との関係は、図 3.3.2 に、生成ポリマーの分子量と反応率との関係は図 3.3.3 に示した。

以上の実験結果より、次のことがあきらかとなる。

- i) 重合速度は触媒濃度の一次に比例するニトから、重合開始は触媒に依りて 1 分子的である。(図 3.3.2)
- ii) 反応率の増大と共に、生成ポリマーの分子量が大きくなるニト逐次反応の特徴を示す。(図 3.3.3)
- iii) 同じ反応率でも、触媒量の少ないときの方が生成ポリマーの分子量が大きい。(図 3.3.3)

これらの事實は、MDTC による EO の重合が、種々のアキオン触媒のエポキシドの開環重合の機構として認められてゐる多段階的アキオン重合機構⁵⁴⁾によつて進むニトを示している。従つて、この重合の開始反応及び成長反応はその次のやうにあらわされる。

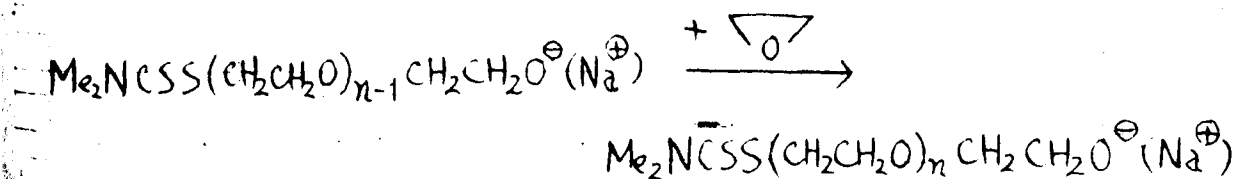
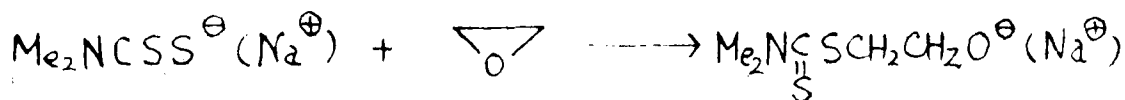


表3.3.2 エチレンオキシドの重合

EO; 10.0 g. (0.228 mol)

DMF; 8.0 g

反応温度; 30 ± 0.5 °C

実験番号	MDTC (C) g (mol × 10 ³)	時間 (hr)	重合した モノマー量 MP, (g)	Mp/c (mol/mol)	[η] (ml.g ⁻¹)	M
1	0.36 (2.0)	66	5.6	65		
2	0.40 (2.2)	14	2.0	21		
3	"	24.5	3.0	31		
4		46	5.9	59		
5	0.5 (2.8)	65	8.4	68		
6	0.8 (4.5)	4	1.3	6.1		
7		8	2.4	12		
8		14	3.5	18		
9		24	6.8	31	3.47	559
10		28	7.9	40	3.50	568
11		42	9.8	49	4.08	738
12	1.5 (8.3)	5	3.0	8.2		
13		13	6.8	18	2.64	351
14		17	8.0	22	3.05	450
15		22	9.9	26	3.45	555
16		25.5	10.0	28		

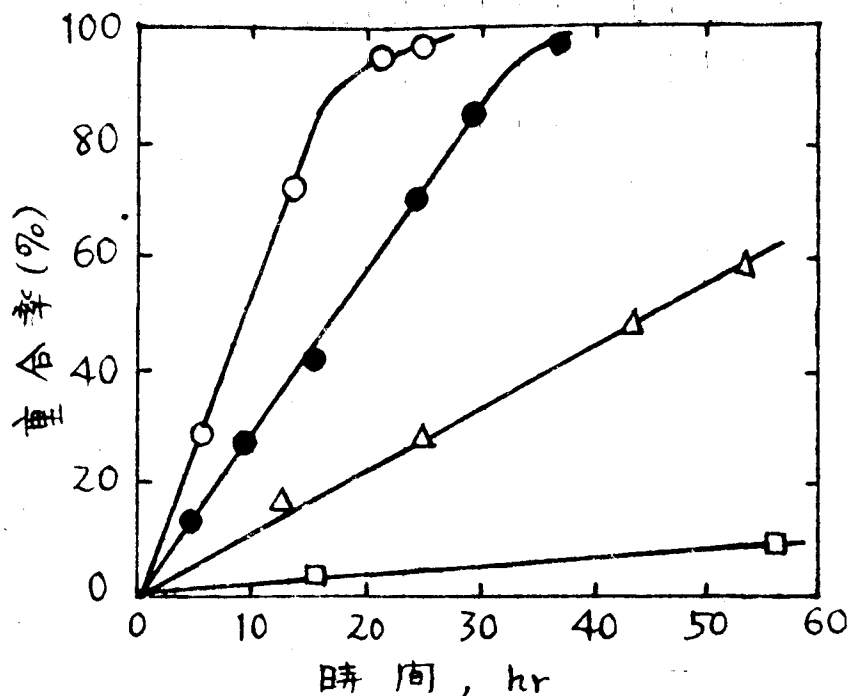


図3.3.1 時間～反応率の関係

MDTC = 1.5 g (○), 0.8 g (●), 0.4 g (△)
 EO 10.0 g ; DMF 8.0 g ; 温度 30°C
 MDTC = 0.8 g, DMF なし (□)

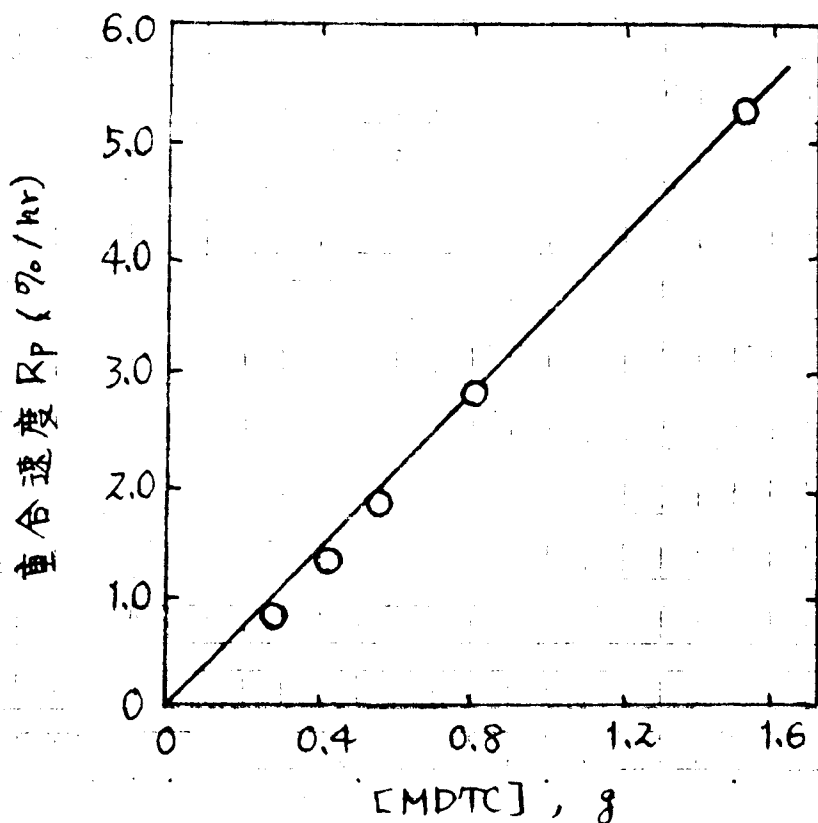


図3.3.2 重合速度とMDTCの添加量の関係

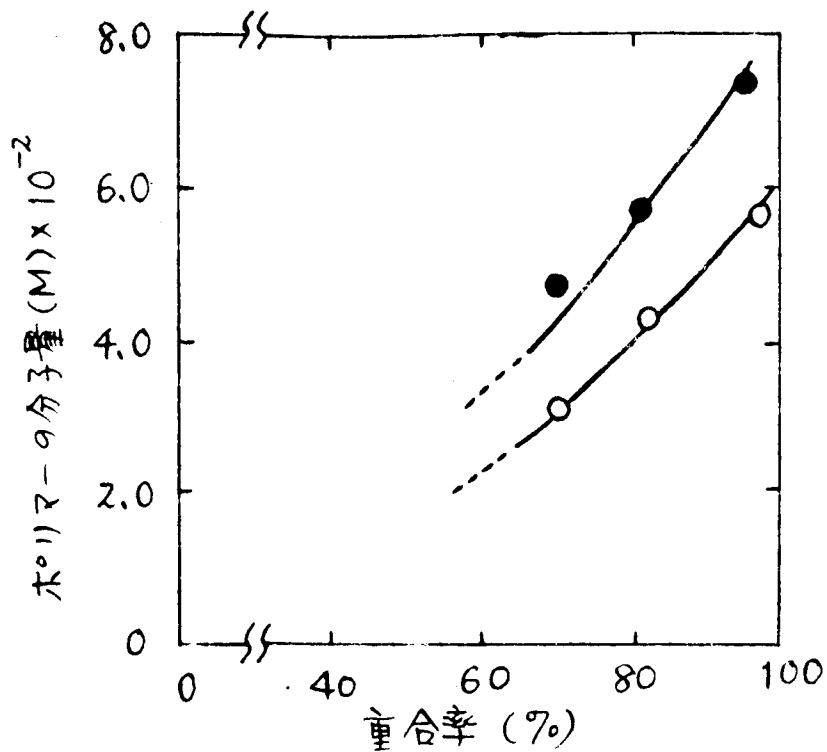


図3-3-3 生成ポリマー-9分子量と重合率の関係
MDTC = 0.8 g (●), 1.5 g (○)

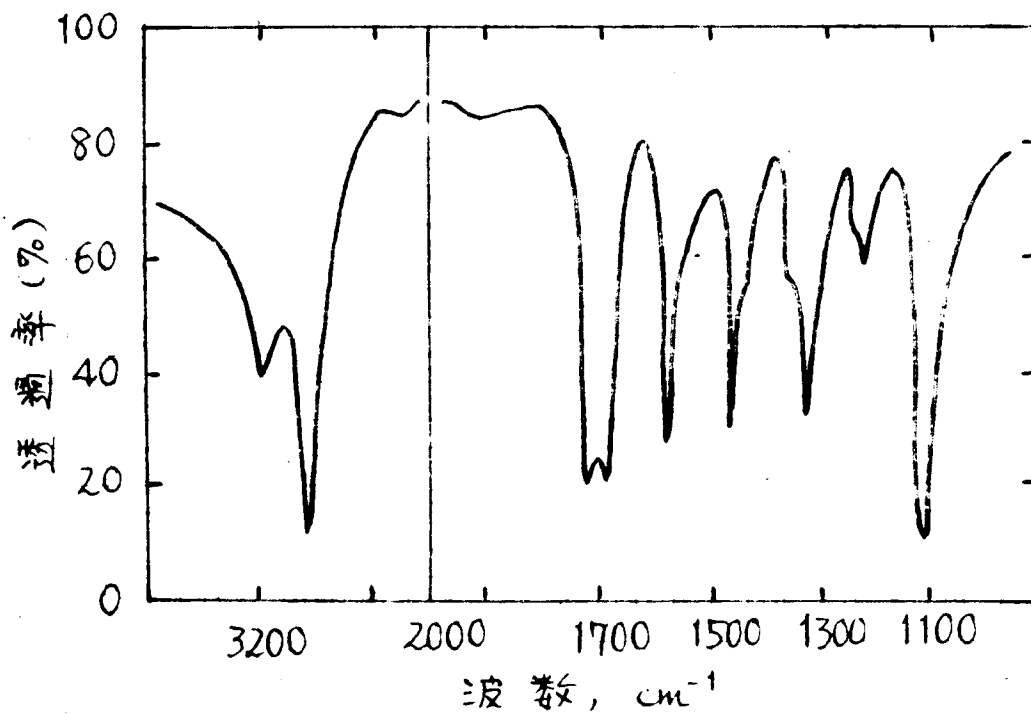


図3-3-4 生成ポリマー-9赤外線吸収スペクトル (液膜)

図3.3.4には、生成物重合体の赤外吸収スペクトルを示した。炭素-炭素二重結合及びカルボニル基にもとづく吸収が認められるが、これらは何らかの連鎖移動又は副反応から生じたものであろう。生成物が臭素の四塩化炭素溶液を脱色するのとからも、二重結合の存在は支持される。一方、生成物を2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応させても、ヒドラジンがえらぬこと、このカルボニル基はケトン性あるいはアルデヒド性でないことがわかった。これ以上の連鎖移動の検討も、末端基の分析とも行わなかった。

逐次高重合反応に対して鍵谷ら⁵⁵⁾が提出した次式を用いて、試みにMDTCのEOの重合に対する触媒活性係数 α 、すなわち触媒1分子当りの活性点の数を計算した。その結果を表3.3.3にまとめた。

$$\alpha = \frac{m}{M} \cdot \frac{M_p}{C}$$

- m, M ; そのぞれモノマー及び生成ポリマーの分子量
- M_p ; 重合したモノマー量 (mol)
- C ; 触媒量 (mol)
- α ; 触媒活性係数

表3.3.3 MDTCの触媒活性係数

$C, \text{mol} \times 10^3$	時間, hr.	$M_p, \text{mol} \times 10^3$	M'	α
4.5	24	154	559	2.7
	28	179	568	3.0
	42	222	738	2.9
8.3	13	154	351	2.3
	17	181	450	2.2
	22	225	555	2.1

以上の結果より次の3点が明らかとなる。i) 活性率がいかれも1以上(2~3)である。ii) 触媒量が一定なら、反応時間に関係なくα値は一定である。iii) 二山だけのデータでははっきりいえないが、触媒量が2 mol %では、α値は約3、3.6 mol %では、約2であることから、触媒量の少ない方が、活性率の数が増える傾向を示す。これらの事実は、現在のごく合理的に説明できないが、何らかの連鎖移動反応が関与していることが考えられるが、図3.3.3 からいえるように、 $M_p/C \sim$ 生成ポリマーの分子量(M)の曲線を外挿すると、原点を通ることを考えると、この場合、移動反応がそんなに起っているとは考えられない。従って、もともと高重合反応に対して提出された式を、この場合のような低重合反応に適用したとすると問題があったのではないかと考えられる。

3-3-3 触媒活性に及ぼす溶媒効果

ア=オンの触媒活性は、その求核性に依存することは当然である。そこで、溶媒としては、その求核性を減少させる原因となる水素結合を形成しない非プロトン溶媒を用いて、MDTCの重合開始能に及ぼす溶媒の影響を検討した。その結果は表3.3.4に示した。

表3.3.4 重合活性におよぼす溶媒効果

EO 10.0 g ; MDTC 0.5 g
 温度 30°C ; 時間 65 hr ; 溶媒 8.0 g

溶媒	誘電定数	重合PM量 (g)	MDTCの溶解性
DMF	37.6	8.4	} 可溶
DMSO	45.0	5.1	
CH ₃ CN	39.5	3.8	一部可溶
Dioxane	2.21	0.9	} 不溶
Acetone	21.2	0.5	

期待通り、極性非プロトン溶媒中では大きな重合活性を示し、その順序は、DMF > DMSO > アセトニトリル である。一方、MDTCを溶かさないジオキサソ、アセトン中では、その活性は小さかった。この結果は、この均一系におけるMDTCの触媒活性に及ぼす最も重要な因子は、極性非プロトン溶媒分子のカチオンへの強い溶媒和によって、触媒となるジチオカルバメートアニオンの求核性の増大 (enhancement) であることを示す点で重要である。ジチオカルバメートアニオンは、水素結合を形成する水溶液中での種々の求核置換反応において、最も強い求核剤の一つとして知られているし、⁵⁶⁾ 極性非プロトン溶媒中での種々のアニオンの求核性の増大は、求核置換反応や塩基触媒反応の異常促進として数多くの報告⁵⁷⁾ がなされている。従って、MDTCの触媒活性はもっぱら先に示した開始反応におけるイオウアニオン、成長反応における酸素アニオンの高められた求核性によるものとして説明できる。

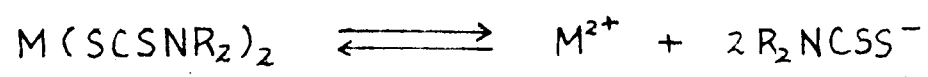
3-3-4 種々のジチオカルバミン酸塩の触媒活性

次に著者らは、その他のジチオカルバミン酸塩の触媒活性を調べた。その結果を表3.3.5に示した。

表3.3.5 種々のジチオカルバミン酸塩の触媒活性

EO	10.0 g	触媒	0.88 mol%
DMF	8.0 g		30°C ; 66 hr.
触 媒	重合したモノマー量 (g)		
$\text{NaSCSN}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MDTC)	6.6		
$\text{NaSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.7		
$\text{Zn}(\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2)_2$	2.7		
$\text{Zn}(\text{SCSNBu}_2^{\text{n}})_2$	0		
$\text{Ni}(\text{SCSNBu}_2^{\text{n}})_2$	2.0		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0		

上表より、N,N-ジエチル体は、N,N-ジメチル体であるMDTCと同様に大きな触媒活性をもつことがわかる。一方、二価金属のジチオカルバミン酸塩は、DMFに容易に溶けるにもかかわらずほとんど触媒活性を示さないのは、これらの塩では金属-チオウ結合が、イオン結合であるナトリウム塩とちがって、キレート結合であるために、⁵⁸⁾ 溶液中では次のような解離が非常に少ないからだと考えられる。



また同じN,N-ジエチルカルバメートでも、ナトリウム塩が触媒活性を示さずに対して、アンモニウム塩が示さないのは、対カチオンが成長反応において大きな影響をもっていることを示唆する。

3-3-5 エピクロルヒドリンとMDTCの反応

ここでもう一度、エピクロルヒドリン(EPCL)とMDTCの反応を考えなおしてみた。少過剰のMDTCのDMF溶液をEPCLのDMF溶液に加えると発熱を伴って、塩化ナトリウムが沈殿してくる。20時間、室温で反応させた後、反応液を多量の水にあけると、白い沈殿を生ずる。このものはDMF, DMSO, アセトニトリルに可溶で、DMF-水系で再現すると、白い粉末と区えられる。DMSO中でも全く同じ生成物がえられ、これらはともに、そのBeilstein試験から塩素は含んでいないことがわかった。その実験結果は表3-3-6にまとめた。図3-3-5には、生成物の赤外吸収スペクトルの一例を示した。

これらのスペクトルには、1490~1375 cm⁻¹の領域にジチオカルバメート構造の特性吸収群がみとめられ、1140 cm⁻¹にはエーテル結合にもとづくC-O-C吸収がみとめられる。一方、このスペクトルは、エピクロルヒドリンの開環重合体であるエピクロルヒドリンゴム(IV)(日本ゼオン社製)とMDTCのDMF中で反応してえたものの赤外吸収スペクトルと、1700~

表3.3.6 EPCL と MDTC の反応 (室温)

EPCL g (mol)	MDTC (mol)	溶媒 (ml)	時間 (hr)	生成物		*1 [η] ^{30°C} DMF	
				収量 (g)	元素分析値 (%)		
9.3 (0.1)	0.1.8	DMF	50	20	19.0	C, 38.01; N, 7.55 H, 5.91; S, 37.74	
4.7 (0.05)	0.08	DMSO	50	19	8.3 ^{*2}	C, 37.01; N, 7.71 H, 6.00; S, 40.01	0.040
4.7 (0.05)	0.08	DMF	50	21	12.2 ^{*3}		0.035

*1 (C₆H₁₁NOS₂)_n: C, 40.68; H, 6.21; N, 7.91; S, 36.13%

*2 軟化点 75 ~ 80°C

*3 軟化点 68 ~ 75°C

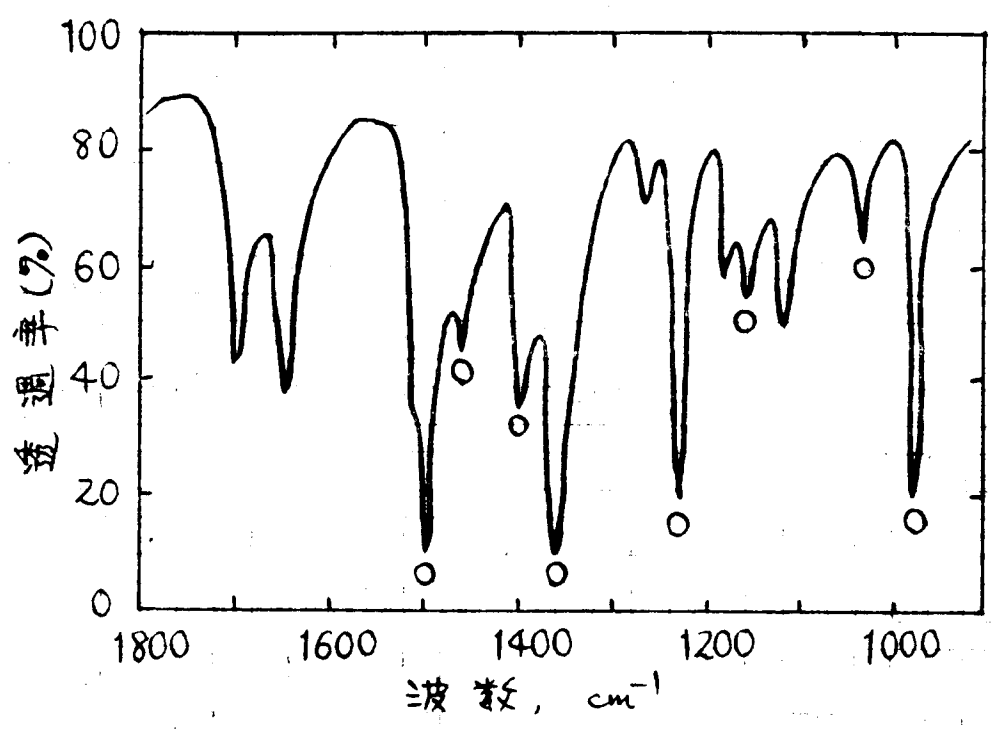
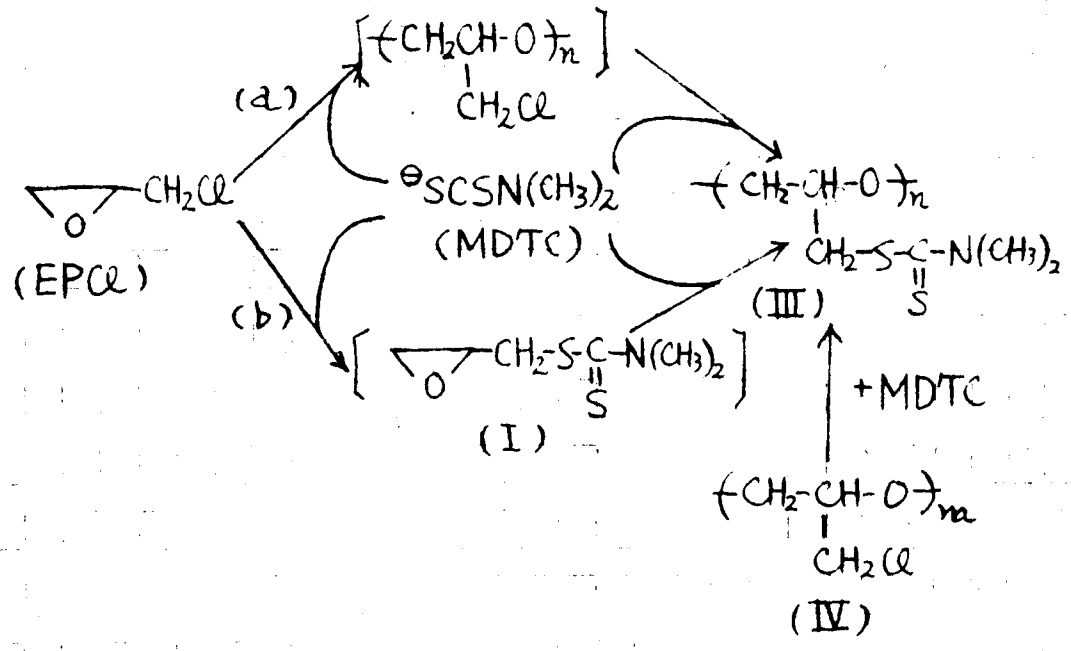


図3.3.5 EPCL と MDTC の反応生成物の赤外吸収スペクトル (KBr法)

(O印の吸収は CH₃-SCSN(CH₃)₂ のスペクトルに由来するもの)

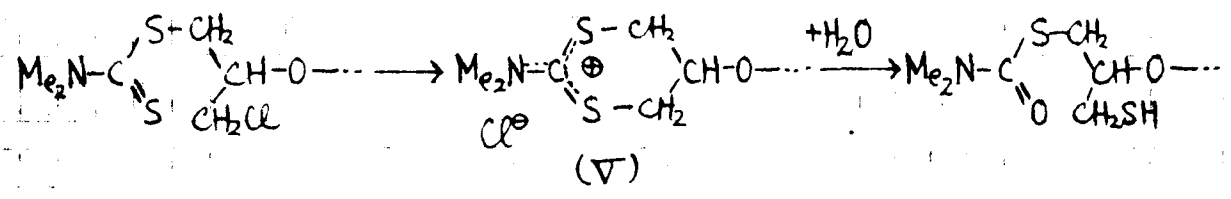
1650 cm⁻¹ の領域以外では、ほとんど一致した。これらのスペクトルの結果と表3.3.5の元素分析の結果をあわせて考えれば、EPCLとMDTCの反応は次の2つの過程を経て、ジメチルカルバメート基を含む分子量の低いポリエーテル(III)を与えるものと考えられる。そして考えられる1つの過程は、クロルメチル炭素上でのジメチルカルバメートアニオンによる求核置換反応であり、この2つの過程は、先述したエポキシ基のジメチルカルバメートアニオンによる開環重合である。ポリマーIIIの生成は次のスキームであらわされるが、この生成機構としては、次の経路(a), (b)の2つが考えられる。



経路(a)は、まず最初にMDTCによるEPCLの開環重合が起り、次に求核置換反応を起すものであり、経路(b)は、最初に求核置換反応によって、1-N,N-ジメチルチオカルバミルチオ-2,3-エポキシプロパン(I)が生成し、次にMDTCによるIの重合によって、低重合体IIIを与えるものである。しかし、反応の初期において異常に熱が発生するにちからMDTCとEPCLのモル比が生成物の構造に影響するにと、すなわちMDTCがEPCLのモル比より少ない場合は、生成物は固体とならず塩基を含む粘稠な物質を与えるなどの事実から、経路(a)がこの場合の機構として、より妥当なものと考えられる。

る。

一方、図3.3.5より生成物Ⅲの赤外吸収スペクトルには、 1700 cm^{-1} と 1650 cm^{-1} にカルボニル吸収がみられる。前者の吸収は現在のところ帰属できないが、EOとMDTCによる重合から生成した低重合体の赤外吸収スペクトル(図3.3.4)にも同じ吸収がみられることから、開環重合過程に生じたものであろう。後者の 1650 cm^{-1} の吸収は、種々のチオカルバマート類(R-S-CO-NR_2)のカルボニル吸収が 1650 cm^{-1} にみられることから、⁵⁹⁾これはチオカルバマート構造に帰属される。この構造の生成は次に示すようにポリマーの末端において、開始に付いたジチオカルバマート基が α 位のクロメチル基と分子内反応して、中間に1,3-ジチアリウム構造(V)を生成し、これが更に加水分解を受けることより説明できる。このようなジチオカルバマート基によるanchimerismの現象は、第4章で詳しく述べるが、2-クロロエチル、3-クロロプロピル、4-ブロムブチル-ジチオカルバマート15002もみられることである。



またこのチオカルバマート構造の生成は、EPCLとMDTCの反応が、置換反応より開環反応が先に起っているという経路(2)の妥当性を支持する。一方、EPCLとMDTCはジオキサニトのベンゼンのような非極性溶媒中で行うと、DMFとかDMSOの場合のようにポリマー状生成物を与えず、蒸留可能な液体、bp $118 \sim 120^\circ\text{C}/0.15\text{ mmHg}$; $n_D^{30} 1.5420$ (元素分析: 実測値 S, 31.09%; $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NOS}_2$ とi2の計算値 S, 31.22%)を与えた。この物質の赤外吸収スペクトルにも、同じようにチオカルバマート構造によるカルボニル吸収が、 1650 cm^{-1} にみられることから、これはIの構造ではないことは確かである。この構造は現在のところ未確定である。

ある。しかしにしても、この場合も何らかのジテオカルバート基による anchimerism が起っていることは確かであろうである。

第4章 ジチオカルバメート基による Anchimeric 効果

4-1 はじめに

著者は、本論文中では、"anchimeric 効果" という言葉を次のような化学的意味をもつものとして使う。すなわち "anchimeric 効果" というのは、ある化合物が置換反応などの種々の反応を行うとき、その反応をうける炭素原子の近傍の炭素（すなわち隣りの炭素の場合が多い）に結合している原子又は原子団が関与する分子内置換反応により、環状中間体 (anchimeric な中間体) を形成して、実際の反応に對して、速度論的に、立体化学的に、あるいは反応生成物に何らかの影響を及ぼす効果という。

加溶媒置換反応 (SN1 反応) でみられるいわゆる Winstein の anchimeric assistance (隣接基関与効果) はその典型的なものであるが、この言葉は SN1 反応にのみ、しかも隣接基が関与する場合に使われているので、ここで使う anchimeric 効果は本質的には同じであつても、これよりは広い化学的意味をもつ。また広義の隣接基効果の大部分もこのカテゴリーに入る。ただし anchimeric 効果が必ずしも隣り合つた炭素に限らないという点で、狭義の隣接基効果をも包括するだらうが、そのうち、静電的な、あるいは立体的な隣接基効果は、明確な環状中間体を形成しない点で、anchimeric 効果とは本質的に異なるという。

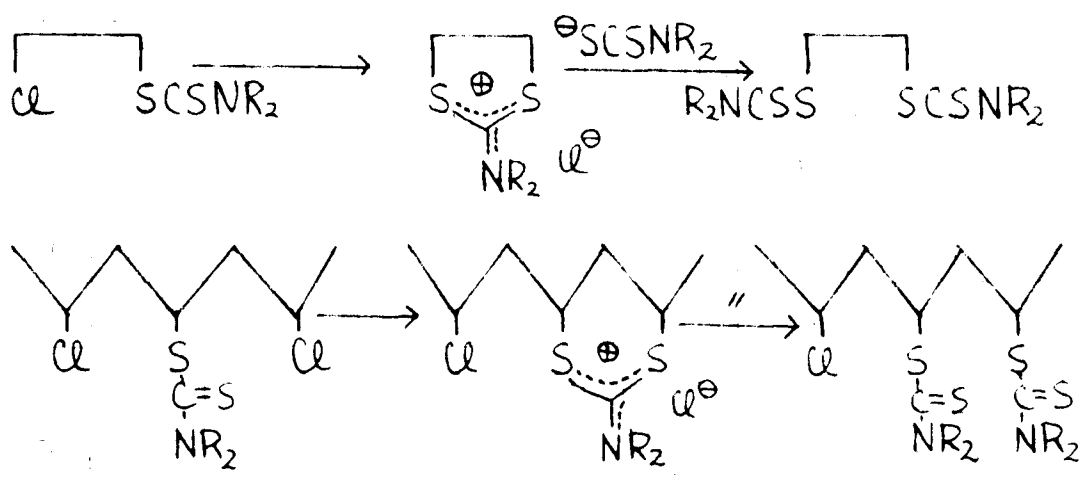
これまでに、多くの有機反応においてこの anchimeric 効果の例は知られており、この問題は、有機反応機構の研究において重要な位置を占めてくる。⁶⁰⁾ 特に、近年の加溶媒置換反応における活発な研究は、現在の物理有機化学のトピックスの 1 つである非古典カルボニウムイオン (non-classical carbonium ion) の概念に導いた点で興味深い。⁶¹⁾

一方、高分子反応における anchimeric 効果は、そのモデルとして有機反応との関連から興味ある例が数多く報告されてくる。⁶²⁾ 特にエチル反応との比較において、高分子反応特有の anchimeric 効果は、"高分子効果"

の1つとして、高分子反応での特異性を示すことから、高分子反応論の中心課題となりつつある。

著者は、前章3-2で少々示したように、1,2-ジクロロエタンとジチオカルバミン酸ナトリウムとの反応において、生成物比に及ぼす溶媒効果を詳しく検討した結果、その1置換体のβ炭素上での第2の置換反応が、隣接するジチオカルバメート基によって促進され、異常に多くの2置換体の生成を示すことを見出し、その場合の中間体となる anchimeric カチオンとして 2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオンを塩として単離することに成功した。

そこで本研究では、次式で示すようなジチオカルバメート基の anchimeric 効果を有機反応と高分子反応との両面において検討することにした。



まず有機反応について考えてみると、これまでイオウ原子が関与する anchimeric 効果の例としては、先にあかた成書や Grudermann⁶³⁾ の "Neighboring Group and Substituent Effects in Organosulfur Compounds" と題する総説をみても、その大部分がメルカプトアニオンやスルフィド-イオウ原子の場合で、この場合の S-CS-NR₂基のようなチオキニ-イオウ原子が関与する例は皆無である。

一方、高分子反応について考えてみると、イオウ原子が関与する anchimeric

meric効果の例は全くなし。しかも、これまで研究された高分子反応における anchimeric 効果は、すべて側鎖での反応にかゝられ、この場合のように主鎖炭素上での置換反応において、直接 anchimeric 効果が認められたことは、著者の調べた範囲では、はじめての例である。

以下、4-2では、1,2-ジクロルエタンとジチオカルバミン酸塩との反応にみられるジチオカルバマート基による anchimeric 効果について、また、4-3では、ポリ塩化ビニル (PVC) とジチオカルバミン酸塩との反応にみられる anchimeric 効果について述べる。

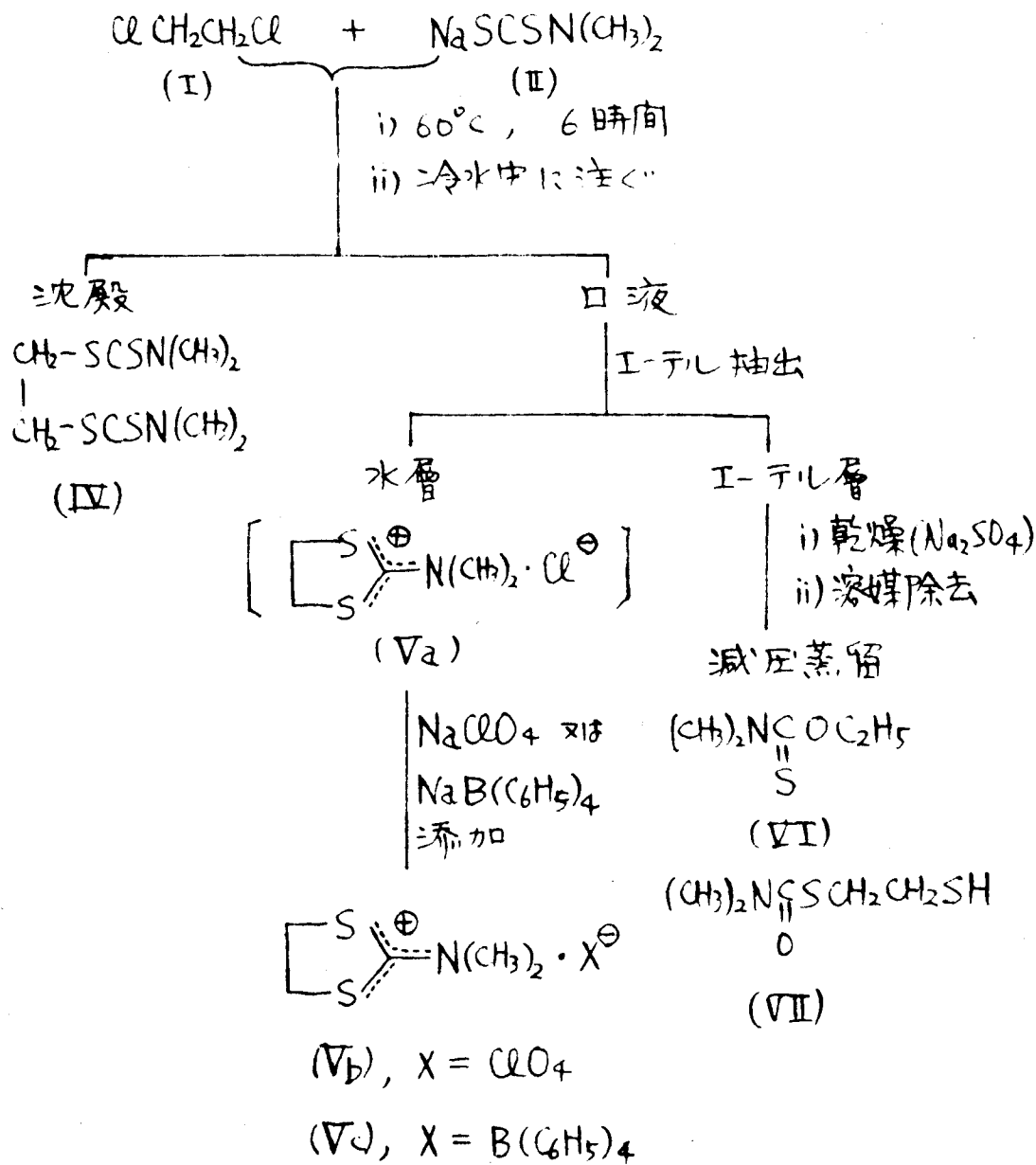
4-2 1,2-ジクロルエタンとN,N-ジメチルジチオカルバミン酸ソーダとの等モル反応における anchimeric 効果

先に前章3-2で述べたように、1,2-ジクロルエタン (I) と N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ソーダ (II) との反応において、期待された1置換体、 β -クロルエチルジチオカルバマート (III) は全く得られず、主生成物として2置換体、エチレンジス (N,N-ジメチルジチオカルバマート) (IV) と III の分子内求核置換反応の結果として生成したと考えられる α -ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニウム塩 (V) を得た。更に興味あることには、この反応で、IV と V の生成物比が使った溶媒の性質によって大きく変化し、特にジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) 中では、等モル反応にもかかわらず2置換体 IV の収量が異常に高いことを見出した。そこで、著者はこの反応の機構に興味をもち、以下詳しく検討することにした。

4-2-1 生成物の単離・確認

生成物の単離・定量は次のように行った。溶媒としてエタノールを用いた場合を例として、その概要を表4-2-1に示した。

表4.2.1 生成物の単離と確認



1,2-ジクロロエタン (I) とジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム (II) の等モルをエタノールにとかし、60°Cの恒温槽中で、かくはんしながら6時間反応させた。この反応条件で反応が完結していることは、反応後残存するジチオカルバミン酸塩がニッケル塩として検出されないことより確認した。反応後、反応液を多量の冷水中に注ぎ、置換体 IV を沈殿物として得る。

口過, 乾燥後, 秤量により IV の収量を求めた。一方, 口液の方はエーテル抽出して水層の方に過塩素酸ソーダ又はテトラフェニルホロンソーダを加えると, それぞれ 2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニリウムイオンの過塩素酸塩 (Vb) 又はテトラフェニルホレート (Vc) を沈殿物としてえた。収量は Vc の方が Vb より多いが, 共に水に溶けるために, 生成した相当する塩化物 (Va) を定量的にとりだすことはできない。一方, エーテル層は, 脱水後, 減圧蒸留すると, O-エチル N,N-ジメチルチオカルバメート (VI) 及び β-チルカプトエチルチオカルバメート (VII) をえた。

次に生成物の性質と構造の確認について述べる。

2 置換体, エチレンビス (N,N-ジメチルジチオカルバメート (IV)) :

mp 188 ~ 189 °C ; 標品との赤外吸収スペクトルの比較と混融試験により確認した。

2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニリウム塩 (Vb, c) :

Va : 水中からは単離できなかった。

Vb : mp 179 ~ 181 °C ; 元素分析値は計算値と一致した。その NMR スペクトルは図 4.2.1 に示した。4.08 ppm と 3.62 ppm にそれぞれ, $-SCH_2-$, $N-CH_3$ にもとづく単一線のシグナルがみとめられた。

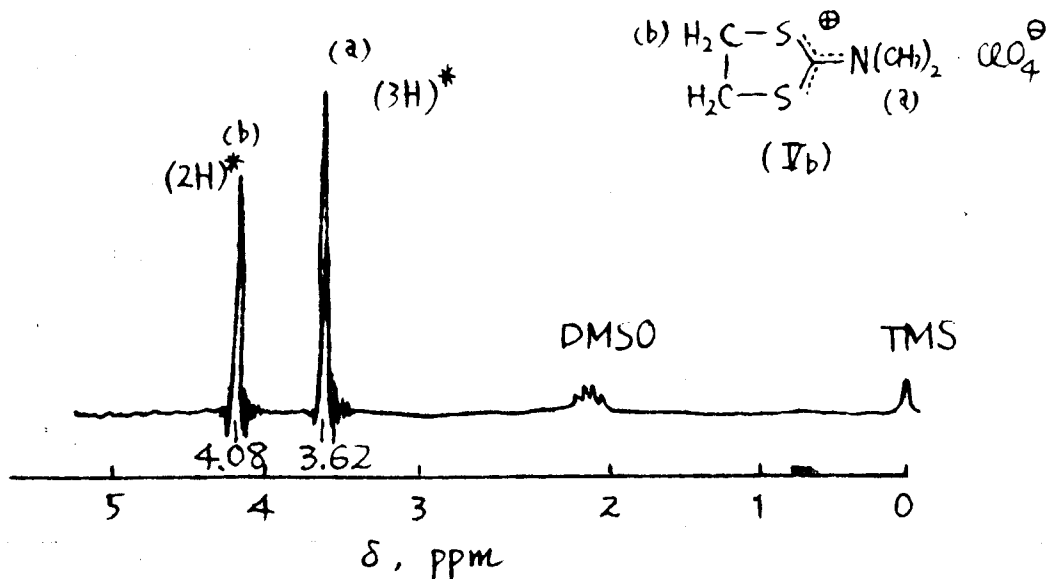
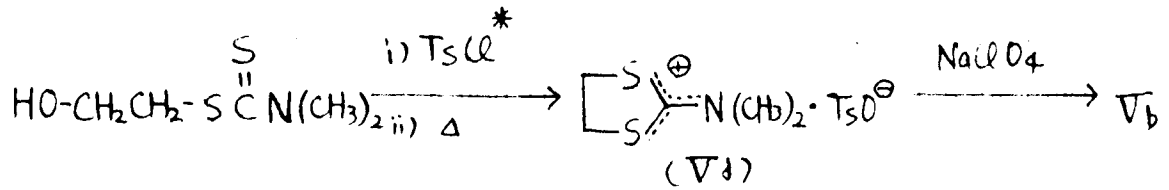


図 4.2.1 Vb の NMR スペクトル (溶媒: DMSO-d₆)

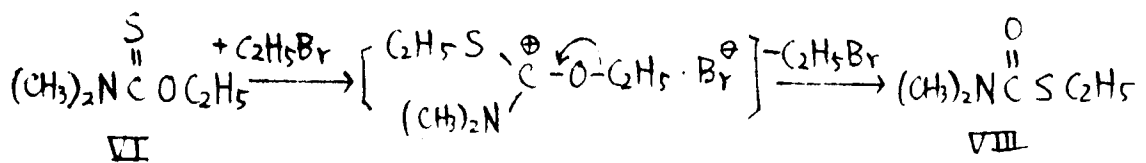
* 各シグナルの積分比を示す。従って, このシグナルに帰属される陽子数と示すとはかぎらない。以下の NMR スペクトルも同様

さらに、次のルートで別途合成⁶⁴⁾したものは、スペクトル、融点ともに完全に一致した。

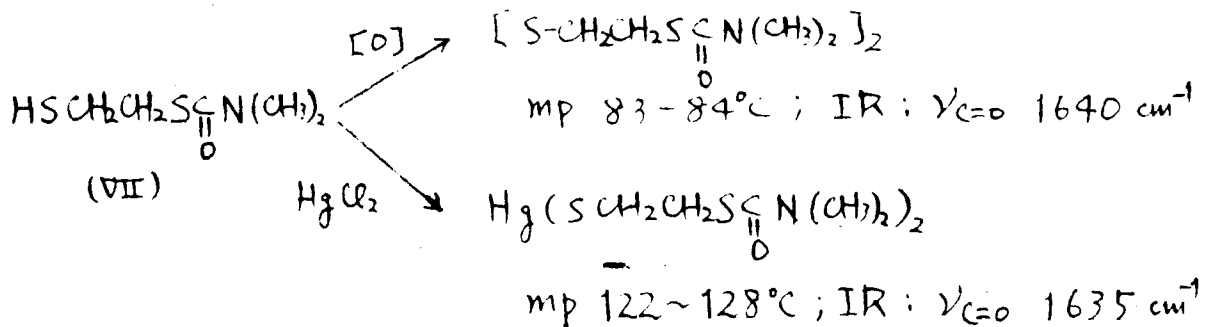


Vc: mp 134~136°C; 元素分析値は計算値と一致した。Vdよりえた別途合成品とスペクトル、融点は完全に一致した。

0-エチル N,N-ジメチルチオカルバマート (VI): bp 81~82°C/10mmHg, n_D^{25} 1.5082, UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 250.5, 285 m μ (文献値: bp 82.6°C/10mmHg,⁶⁵⁾ n_D^{20} 1.5075⁶⁶⁾, UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 250.5, 285 m μ ⁵⁾). 更に、VIを次の反応により、チオエーカルバマート (VIII) に変換し、⁶⁷⁾ のものは別途合成したものと、赤外吸収スペクトル、物性とも完全に一致したことを確認した。

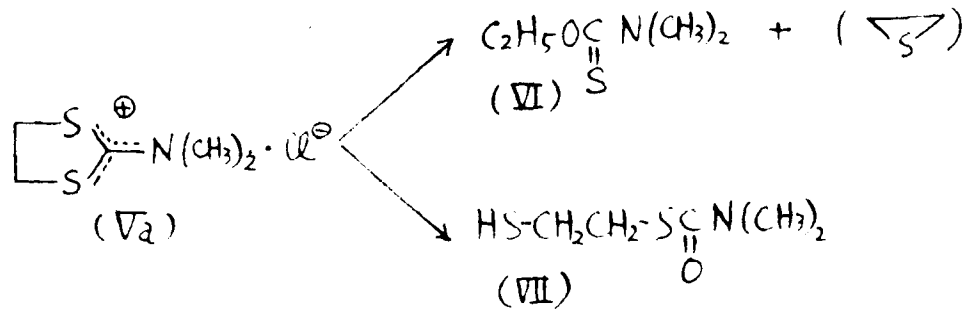


β -トルカゾルエチル N,N-ジメチルチオエーカルバマート (VII): bp 84~87°C/2mmHg, n_D^{25} 1.6038. 赤外吸収スペクトルには、チオエーカルバマート (-S-CO-N<)構造を支持する吸収、 $\nu_{\text{C=O}}$ 1650 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=N}}$ 1490 cm⁻¹ がみとめられた。またヨウ素溶液の脱色は次の反応より VII にチオヒドロキミ基を有することがわかった。



* p-トルエンジルスルホニルクロリド (p-CH₃C₆H₄SO₂Cl) の略

この副生成物 VI および VII は、次章 5-2 で詳述するが、この過塩素酸塩 Va の加アルコール分解および加水分解によりえられることから、本反応での VI, VII の生成は次式で示される。もちろん、用いた溶媒がエタノール以外の場合、VII は生成しなかった。



4-2-2 生成物比に及ぼす溶媒効果

次に I と II の等モル反応を種々の溶媒中で行った。その結果を表 4.2.2 にまとめた。この反応条件下では、I および II は完全に反応していることを確認してある。

表 4.2.2 I と II の等モル反応 (60°C, 6 時間)

溶 媒	生成物の収率 (%) *1			
	IV *2	Vc *3	VII	VI
エタノール (EtOH)	8.4	61.4	3.9	5.5
エチレングリコール	trace	59.6	trace	
ジメチルホルムアミド (DMF)	23.0 ± 0.5 *4	57.3 ± 2.0 *4	trace	
ジメチルスルホキシド (DMSO)	13.4	51.5	trace	
ジオキサン	56.9 ± 0.1 *4	29.0 ± 1.0 *4	trace	
テトラヒドロフラン (THF)	67.5 ± 2.0 *4	21.4 ± 2.0 *4	trace	

*1 ジチオカルバミン酸塩 (II) にもとづいて求めた。

*2 実際に生成した IV はほぼ定量的に単離された。

*3 実際に生成した Va は、テトラフェニルホロンソールを用いても、Vc とはいは、完全に単離できなかった。

*4 2 回の実験の平均値とばらつきを示す。

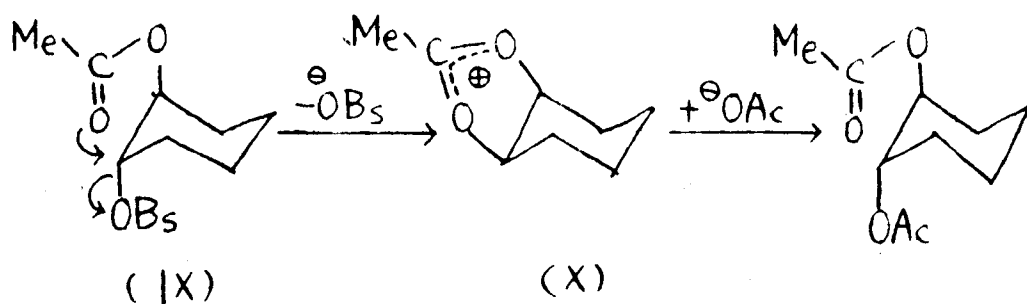
表4.2.2の結果より、次の2点が注目される。

i) 生成物比に及ぼす効果について溶媒を分類すると、その性質より、極性プロトン溶媒 (EtOH, エチレングリコール), 極性非プロトン溶媒 (DMF, DMSO), 非極性非プロトン溶媒 (ジオキサン, THF) の3つに大別でき、この順に2置換体 IV の生成が多くなっている。

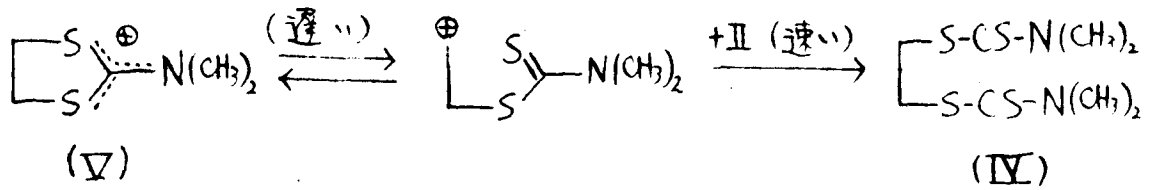
ii) 算モル反応にもかかわらず、特にジオキサン, THF 中では、2置換体 IV の生成が有利となる現象は、この反応が、単純な S_N2 反応の連続 (I \rightarrow 1置換体 III \rightarrow 2置換体 IV) として説明できないことを示す。

4-5-3 反応経路

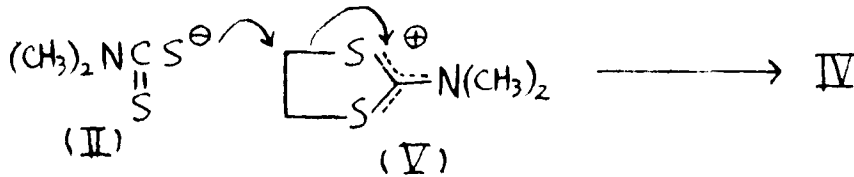
ここで著者は、先に Winstein 一取が⁶⁸⁾ trans-2-アセトキシシクロヘキシルブロミド (IX) の酢酸加溶媒反応において、中間に次式で示す環状の "アセトキシニウムイオン (X)" を考え、この異常なアセトキシ基の加速効果とその反応の立体化学的特異性を説明し、これを an-chimeric assistance と名付けた。以後広範な研究を展開させた。これを想起した。その後、Winstein⁶⁹⁾ は仮定したアセトキシニウムイオンを別法により塩として単離しているし、最近 Gash⁷⁰⁾ は ^{18}O を用いて、その存在を立体化学的に証明している。



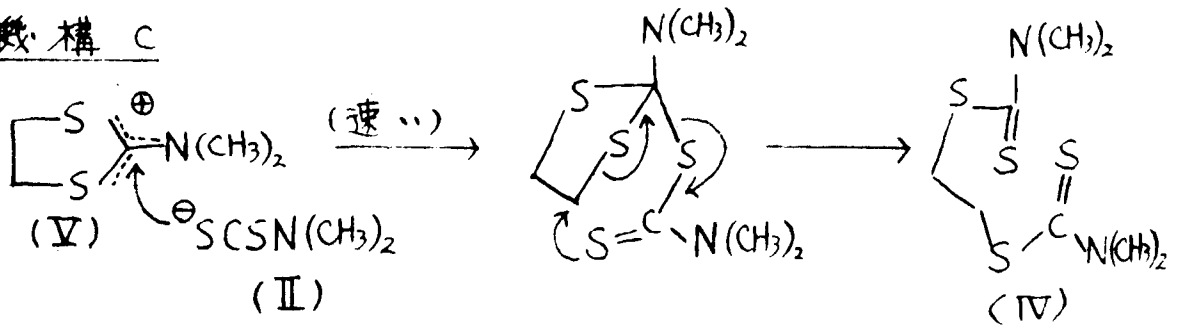
機構 A



機構 B



機構 C



機構Aは、いわゆる S_N1 型ともいうべきもので、一分子的反応で、陽電荷の移動を伴って、4位の炭素が sp^3 から sp^2 にかわる段階が律速である。これに対し、機構Bは、 S_N2 型ともいうべきもので、二分子的協奏反応で、アニオンIIがカチオンVの4位の sp^3 炭素に攻撃する機構である。一方、機構Cは、まずアニオンIIがVの中央の sp^3 炭素に付加した後、チオニウム原子が6員環を形成して、分子内の4位の sp^3 炭素を攻撃して、転位を伴ってIVを与える機構である。

ところが、次章5-2で詳述するが、機構Cのように転位に必要なチオニウム型イオウ原子をもたない他のイオウ求核剤（例えば $\ominus S_{Et}$, $\ominus S_{Ar}$ など）でも、Vと反応して、IVに相当する β -置換エチルジチオカルバメートを与えることから、この機構Cは除外できる。更に、後述するように、この反応の動力学実験の結果より、本反応が2次反応速度式に従うことから、本反応の機構としては一分子的な機構Aよりも、二分子的な機構Bがより妥当な

ものと考えられる。すなわち、ジチオカルバメートアニオンが、Vの4位の炭素をSN2的に攻撃して、環開裂を伴って、置換体IVを与えるわけである。

4-2-4 動力学とジチオカルバメート基による Anchimeric 効果

以上述べた置換体IVの生成経路をもとにして、生成物比の溶媒効果を考えてみると、各過程 $I + II \rightarrow III$, $III \rightarrow Va$, $Va + II \rightarrow IV$ に及ぼす溶媒効果は当然異なるであろうし、生成物比 IV/V に及ぼす溶媒効果もまた、各過程での溶媒効果と密接に関係するはずである。例えは、或る溶媒中で、反応 $Va \rightarrow IV$ が、反応 $I \rightarrow (III) \rightarrow Va$ よりも速ければ、生成物比 IV/V は当然大きくなるであろう。但し、 $III \rightarrow Va$ の分子内環化反応は少なくとも $I \rightarrow III$ の反応よりも速いから、(IIIが単離されないことから) $I \rightarrow (III) \rightarrow Va$ の反応の律速は、 $I \rightarrow III$ の段階となる。

そこで、先に生成物比に及ぼす効果に関して、溶媒を3つのグループに分けたが、それらの各代表として、エタノール(極性プロトン溶媒)、DMF(極性非プロトン溶媒)、ジオキサン(非極性非プロトン溶媒)を選び、以下反応 $I \rightarrow III$, $V \rightarrow IV$ の動力学的実験を行う。生成物比との関連を考察してみる。

反応 $I \rightarrow III$ の速度は測定できないので、1,2-ジクロルエタン(I)の代りに、n-塩化ブチルを用いた。また反応 $Va \rightarrow IV$ の速度は、 Va が単離できないので、 Va の代りにその過塩素酸塩 Vb を代用した。反応はいずれも $60^\circ C$ で行い、残存するジチオカルバメートアニオンを過剰の塩化ニッケルで、そのニッケル塩として沈殿させ、その重量より追跡した。ジチオカルバミン酸ニッケルは水に不溶で、その検量線は良好な直線を示した。両反応とも2次反応速度式に従った。

等モル反応では、2次反応速度定数は次式で示される。

$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}$$

a ; 初濃度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) x ; 反応量 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

k ; 2次反応速度定数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{sec}^{-1}$)

種々の溶媒中での、 n -塩化ブチルとIIとの反応の2次反応プロットを
図4.2.2に、 V_b とIIとの反応の2次速度プロットを図4.2.3に示した。
そこから得られたそれぞれの2次反応速度定数 k'_a , k'_b と生成物比の結果
と共に表4.2.3にまとめた。 k'_a , k'_b は先のスキーム中に記した各反応
の速度定数 k_a , k_b にそれぞれ相当するものである。

表4.2.3

種々の溶媒中での各反応の速度定数と生成物比

(60°C) $a = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 反応: $n\text{-BuCl} + \text{II}$

$a = 0.0162 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 反応: $\text{V}_b + \text{II}$

溶媒	誘電率	$k'_a \times 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{L} \cdot \text{sec}^{-1}$)	$k'_b \times 10^3$	k'_b/k'_a	IV/Va ^{*3}
エタノール	24.3	0.4	7.34	18.4	0.092
DMF	36.7	70.8	40.9	0.58	0.30
ジオキサン	2.21	0.3	34.0	113	1.32

*1 反応 $n\text{-BuCl} + {}^\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ の2次速度定数

*2 反応 $\text{V}_b + {}^\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ の2次速度定数

*3 反応 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + {}^\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ の第1反応における生成物比

生成した V_a は、 V_b , V_c とともに完全に分離された。したがって、

IV/Va と i と。表4.2.2のデータを用いて、 $\text{IV}/(100-\text{IV})$ と i と算出した。

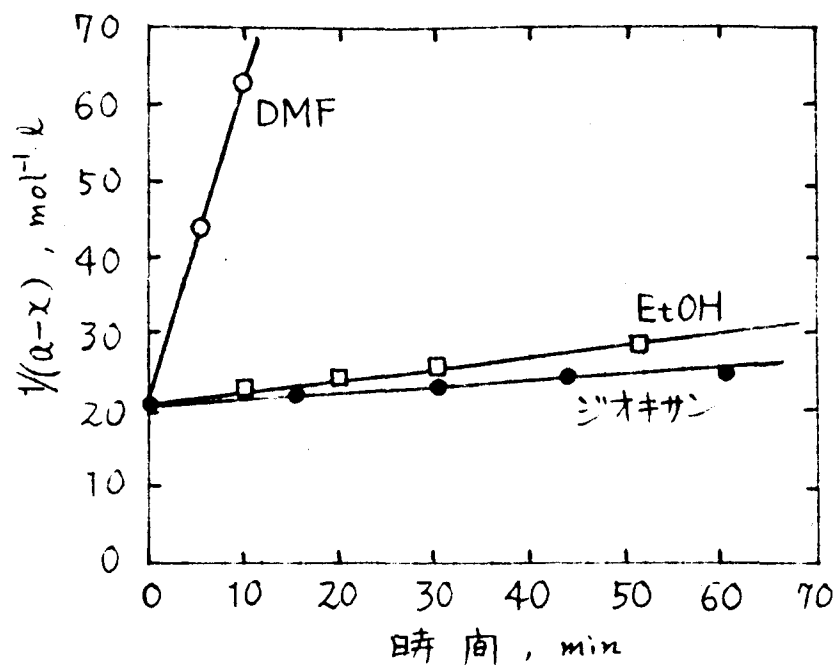


図4.2.2 n-塩化ブチルケ II の反応速度式
(初濃度; 0.050 mol/L, 60°C)

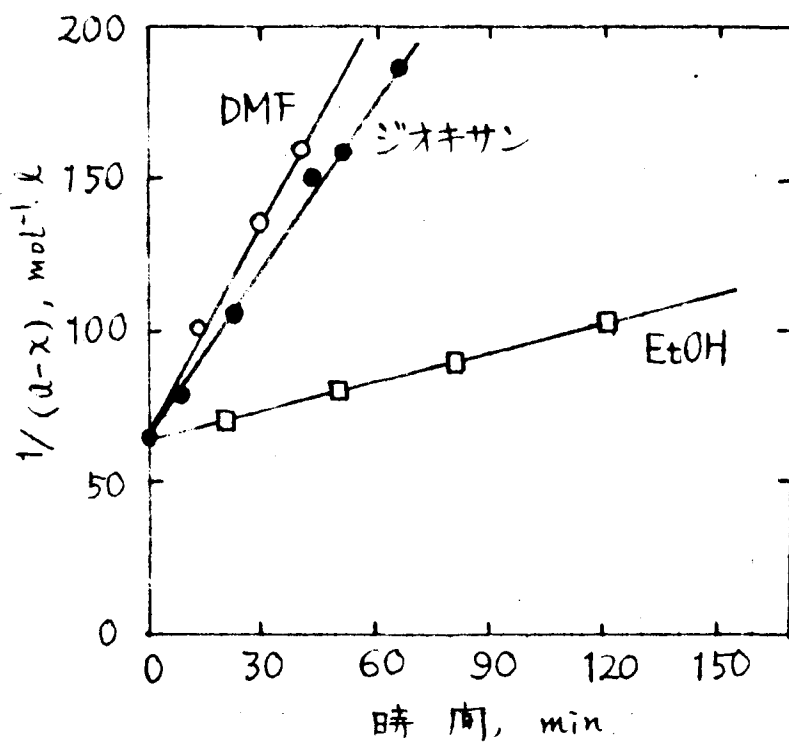
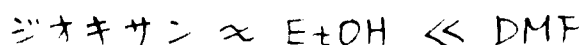


図4.2.3 Vb の反応速度式
(初濃度: 0.0162 mol/L, 60°C)

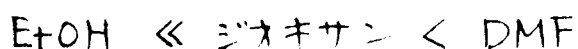
以上の結果より次の諸点が注目される。

i) 反応 I \rightarrow III について: 速度は次の順に大きくなっている。



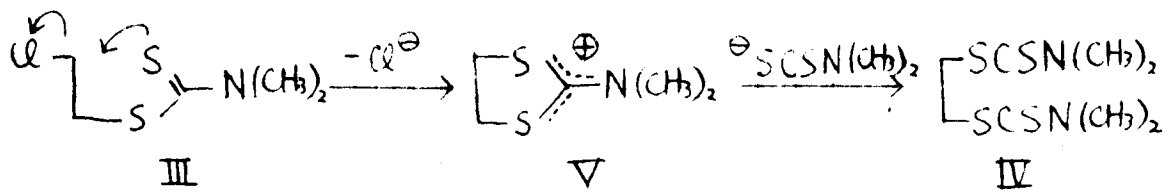
本反応は中性分子 (I) とアニオン⁷¹⁾の反応であるから、Ingold⁷¹⁾の考え方に従えば、遷移状態の相対的荷電は分散し、溶媒のイオニ化能(誘電率)の増加の速度に及ぼす影響は小さいという一般的傾向に一致している。(EtOH \approx ジオキサン)。DMFの大きな加速効果は、多くの反応にみられるように、そのカチオンへの強い溶媒和によるアニオンの大きな求核性の増大と、米田ら⁷²⁾によって見出されたアルキルハライドとDMF分子とがイオン性ユニポーリック形成によるアルキルハライドの求電子性の増大が相乗的に働くためであろう。

ii) 反応 V \rightarrow IV について: 速度は次の順に大きくなっている。



Vの溶解性のよくないジオキサン中での速度の増大が特に注目される。これは本反応がカチオンとアニオンの反応であるから、遷移状態の相対的荷電は減少するため、溶媒のイオニ化能の増加は著しく速度を減少させる⁷¹⁾として説明できる。(ジオキサン \gg EtOH)。ただし誘電率の大きなDMFでもかなり速いのは、この場合にもアニオンの高められた(enhanced)求核性があるからであろう。

iii) Anchimeric 効果 (k_b/k_a) について: 最も注目されるのは、ジオキサン中では、第2の置換反応が、第1の反応より100倍以上も速いという事実である。この事実は、IとIIの第1反応におけるIVの生成が異常に多いことを合理的に説明する。またこの事実は、表4.2.2に示した生成物比に及ぼす溶媒効果の結果と共に、反応 III \rightarrow IVにおけるジチオカルバメート基の隣接基関与により、anchimericな中間体 V を経て、第2のジチオカルバメートアニオンによる求核反応が加速されるというanchimeric 効果への大きな支持を与える点で極めて重要である。



これはジチオカルバドメート基による anchimeric 効果が観察された最初の例である。概念的には、Winstein の "anchimeric assistance" * と同じものである。

* 前節 4-1 でものべたように、"anchimeric assistance" という語は、これまで $\text{S}_\text{N}1$ 反応 (加溶媒置換反応) に関のみ使われていたが、今の場合のように、 $\text{S}_\text{N}1$ 反応ではないが、隣接する SCSNR_2 基の関与によって、 β 位の sp^3 炭素上での求核反応が、環状の安定カルボニウムイオンを形成することによって促進されるという現象は、本質的に同じと考えられる。 $\text{S}_\text{N}1$ 反応以外での anchimeric な効果は、"anchimerism" という言葉で知られている例⁷³⁾ もあるが、この言葉には、隣接基の関与によって、成環した生成物を与えるという概念は含まれていても、それによって、次の求核置換反応が加速されるという概念は含まれていないようである。

iv) 各過程の速度と生成物比の関係について：表 4.2.3 と表 4.2.2 の結果から、各過程の速度と等モル反応 (I と II) における生成物比との関係も表 4.2.4 にまとめた。

更に、分子内求核反応 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ の速度は、III が単離不可能なので、測定できないが、これを中性分子同志の反応と同様にみなすと、Ingold⁷¹⁾ の考え方に従えば、遷移状態では、相対的電荷が増加するため、溶媒のイオン化能の増加は、速度を著しく増大させるから、その順序は $\text{DMF} > \text{EtOH} > \text{ジオキサン}$ となるであろう。しかし、実際的には、この過程は前過程 $\text{I} \rightarrow \text{III}$ より速いので、生成物比には関係しない。しかしこれにいても、ジオキサン、THF 中では、反応 $\text{V} \rightarrow \text{IV}$ が、反応 $\text{I} \rightarrow \text{III}$ (IV) よりも

表4.2.4

各過程の速度と生成物比との関係

溶媒		速度			第Ⅰル反応Ⅰ+Ⅱ 生成物比Ⅳ/Ⅴ
性値	種類	Ⅰ→Ⅲ	大小関係	Ⅴ→Ⅳ	
極性プロトン性	EtOH イソプロピルアルコール	遅い	<	遅い	小
極性非プロトン性	DMF DMSO	速い	>	速い	中
非極性非プロトン性	ジオキサン THF	遅い	≪	速い	大

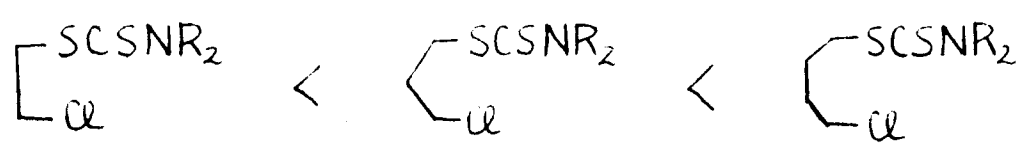
著しく速いため、Ⅳの生成が多くなっているが、DMFやEtOH中では、その速度のちがいはあっても、この2つの過程の速度に及ぼす溶媒効果が同じ傾向にあるために、生成物比が小さくなっていると考えられる。

4-3 ポリ塩化ビニルジチオカルバミン酸塩との反応におけるジチオカルバメート基の anchimeric 効果

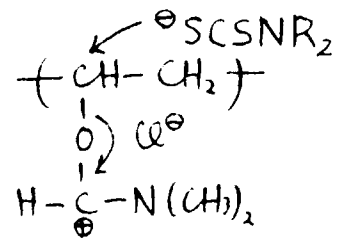
前節では、1,2-ジクロロエタンとジチオカルバミン酸ソーダとの第Ⅰル反応において、一度ジチオカルバメート基が導入されると、第2の置換反応は、そのジチオカルバメート基による anchimeric 効果によって促進され、2置換体を異常に多く与えることが述べられた。

このようなジチオカルバメート基による anchimeric 効果は、隣接する1,2-ジクロロエタンのみならず、次章5-3で詳述するが、ポリ塩化ビニルのモデル化合物となる1,3-ジクロロプロパンや1,4-ジクロロブタン

にもいとも顕著にみとめられた。すなわち、これから3つのジクロルアルカン
 とジメチルジチオカルバミン酸塩との反応(第モル)において、相当する2
 置換体生成物の収量が次の順に増加する(次章表5.3.1参照)および
 中間体となる相当するanchimericカチオン、ジメチルアミノ-アルキル
 チオカルボニウムイオンとジチオカルバミン酸塩との反応も次の順に速くな
 る(次章表5.3.3参照)などから、ジチオカルバメート基によるan-
 chimeric効果は次の順に大きくなるといえる。

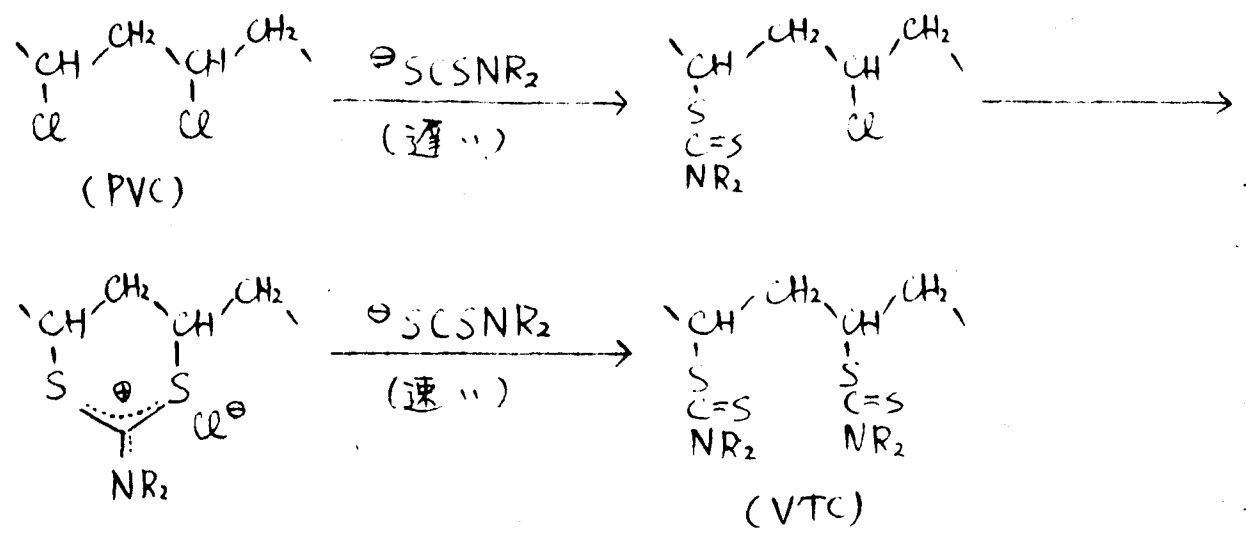


一方、先に、大河原、森下ら³⁶⁾は、非常に置換反応がうけ難いとい
 えるポリ塩化ビニル(以下PVCと略記)が、DMF中、40~50°Cで容易
 にジチオカルバメートアニオンで置換される(5時間で、約30%)とい
 う報告をした。そして、このように緩和な条件でPVCが置換される要因として、
 i) これは極性非プロトン溶媒中では一般的にみとめられることであるが、
 ジチオカルバメートアニオンの求核性が溶媒和により、非常に高められる
 こと⁵⁷⁾ ii) アルキルハライドとDMF分子の相互作用により、イオン性
 コープレックスの形成すること⁷²⁾から、PVCの場合もこの程度は、い
 ちでも下のような状態を形成して、この塩素が置換されやすくなる。

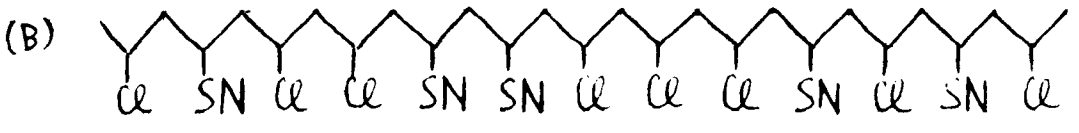
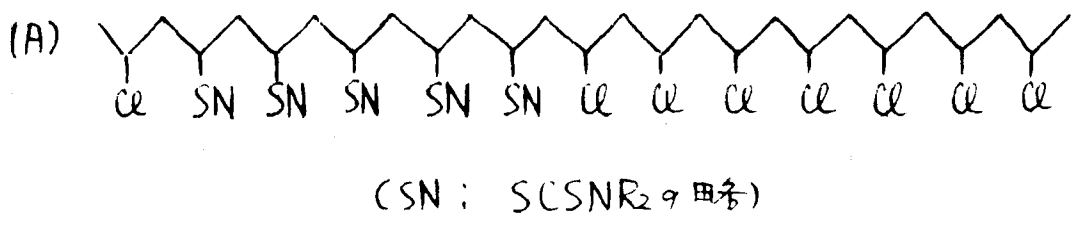


ところが、この2つの要因だけでなく、同条件下で、かなり大きな求核性をも
 つ $\ominus \text{SCSOR}$ や $\ominus \text{SA}_r$ などがPVCと全く反応しない事実は説明できなかった。
 そこで著者は、前節の有機反応で述べたジチオカルバメート基によるan-
 chimeric効果に関する結果にもとづいて、PVCが緩和な条件で $\ominus \text{SCSNR}_2$

と容易に反応する第3の要因として、下に示すような iii) 高分子鎖に沿った SCSNR₂ 基の enchainment 効果も考えた。

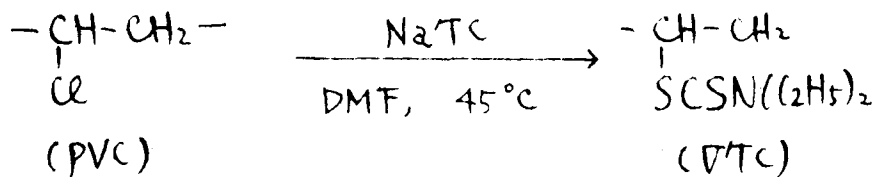


また、或る部分で一旦 SCSNR₂ 基が導入されると、その位置にある炭素上で、1,3-ジクロルプロパンと同様に、分子内求核置換反応が起り、2-ジメチルアミノ-1,3-ジチアエリウムイオンを形成して、Cl⁻が容易に脱離し、その位置で第2の置換反応が促進される。このように、順々にジチオカルバメート基が導入されると、結局 PVC と $\ominus \text{SCSNR}_2$ との反応生成物 (VTC) は、ブロック共重合体形式 (A) となり、enchainment 効果がきつかな単なる置換反応より生成するランダム共重合体形式 (B) になる。



PVC と $\ominus\text{SCSNR}_2$ との反応に於いて、実際にこのような enchimeric 効果がまいてゐることを証明するためには、生成物がブロック共重合体形式にあることを何らかの方法で証明しなければならないわけであるが、この証明法は非常に難かしい。そこで著者は、直接的な証明をばつたが、次のような動力学的方法によつてこれを明らかにした。すなわち、ジチオカルバマート基含量の等しいポリマーを PVC と $\ominus\text{SCSNR}_2$ との反応及び ω $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (VCl) と $\text{CH}_2=\text{CHSCSNR}_2$ との共重合の2つの方法で合成し、この両方のポリマーと $\ominus\text{SCSNR}_2$ との反応の速度を比較した。もし高分子反応でえたポリマーがブロック状にジチオカルバマート基が入つてゐるならば、共重合でえたポリマーはラジカルにジチオカルバマート基が入つてゐり、従つて、ジチオカルバマート基の割合をうける位置の Cl 含量は当然、高分子反応でえたポリマーのそれよりも多く、 $\ominus\text{SCSNR}_2$ との反応速度も大きくなる。このことは、間接的にジチオカルバマート基の enchimeric 効果を証明したことになる。詳しくは目下検討中であるが、以下現在までにえられた結果の一部を述べる。

4-3-1 ポリ塩化ビニル (PVC) と $\text{NaSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ との反応
 まず PVC と $\text{NaSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (NaTC と略記) との反応を、DMF 中 45°C で検討した。



PVC とその半モルの NaTC を DMF にとかし、所定時間毎に一定量をとりだし、メタノールにかけ、ジチオカルバマート化 PVC (VTC) を沈殿させ、DMF-メタノール系で再沈精製した後、S 分析した。その置換率を求めた。その結果を表 4.3.1 にまとめ、その時間 ~ S 含量関係を図 4.3.1 に示した。

表4.3.1 PVC と NaTC の反応

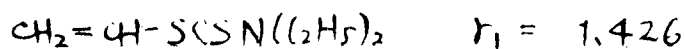
PVC ($\bar{P} = 400$)	7.5 g (0.12 mol)		
NaTC	10.3 g (0.06 mol)		
DMF	170 mL		
反応温度	45 ± 0.5 °C		
実験番号	反応時間 (hr)	生成ポリマー	
		S分析値 ^{*1} (%)	置換率(%)
1	0.5	5.75	6.23
2	1.0	8.23 ± 0.02 ^{*2}	9.37
3	1.5	9.81 ± 0.01 ^{*2}	11.5
4	2.0	11.21 ± 0.02 ^{*2}	13.6
5	2.5	12.25 ± 0.03 ^{*2}	15.2

*1 フラスコ燃焼法

*2 2回の分析値の平均とそれのばらつき

4-3-2 塩化ビニルと S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメート との共重合体の合成とその $N_2S_2SN((C_2H_5)_2)$ との反応

S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメート (SVT) と塩化ビニル (VCl) との共重合を, AIBN を開始剤に用いて, 45°C で行った。モノマー SVT は前章 3-2 で述べた方法で合成し, その Q_1, e_1 値は, スチレンとの共重合にある。 $Q_1 = 0.45, e_1 = -1.54$ とした。これは Q_1, e_1 値に達した。一方 VCl もスチレンとの共重合にある。 $Q_2 = 0.044, e_2 = +0.20$ と報告されている。⁷⁴⁾ これらの値より, それぞれの反応性比 r_1, r_2 を求めると,



と求められる。これより, SVT は VCl に比べてかなり反応性が大きい。

える。従って、SVTにフッ素ニガム性の共重合体をえるために、SVT9仕込み量と少なくして共重合を行った。その結果を表4.3.2に示した。重合後、メタノールに溶解ポリマーを沈殿させ、DMF-メタノール系で再沈精製した9 S分析による。そのポリマー組成を求めた。

表4.3.2 SVTとVClとの共重合

重合温度 $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$

開始剤: AIBN 0.130 g ($8.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$)

実験 番号	SVT (g)	VCl (g)	時間 (hr)	共重合体			
				収量(g)	Conv(%)	S分析値(%) ^{*1}	ポリマー組成(%) ^{*2}
1	0.864	11.698	32.5	2.800	22.3	4.44 ± 0.03	2.40
2	1.740	11.310	"	2.390	19.8	9.40 ± 0.02	10.3
3	1.024	12.136	48	2.227	16.9	6.07 ± 0.08	6.65
4	1.146	12.691	"	2.928	21.1	5.79 ± 0.00	6.40
5	1.582	12.639	72	4.000	28.1	6.06 ± 0.03	6.65
6	1.614	11.958	"	4.165	30.7	6.46 ± 0.01	7.10
7	0.542	11.496	50	3.893	32.3	2.28 ± 0.01	2.25
8	0.585	12.392	"	3.773	29.1	2.29 ± 0.02	2.25

*1 フラスコ燃焼法。2回の分析値の平均と示す

*2 ポリマー中のSVTのモル% = $\frac{\text{SVT}}{\text{SVT} + \text{VCl}} \times 100 \text{ (mol/mol)}$

次にこうしてえた共重合体に NaTC を反応させた。反応条件は PVC と NaTC との反応の場合と全く同じであるが、ジチオカルバメート基含量の等しいジチオカルバメート化 PVC と共重合体との反応性をくらべるために、共重合体の反応の場合は、 $\text{SCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 基含量に等しいモルの NaCl を添加して、ジチオカルバメート化 PVC の反応の場合と同じ条件にした。

表4.3.2でえた共重合体は NaTC と反応させてえた生成ポリマーの大部分は

大部分現在、S分析中。これらのジチオカルバト基含量はここに記すことができない。これらの結果を図4.3.1に示した。

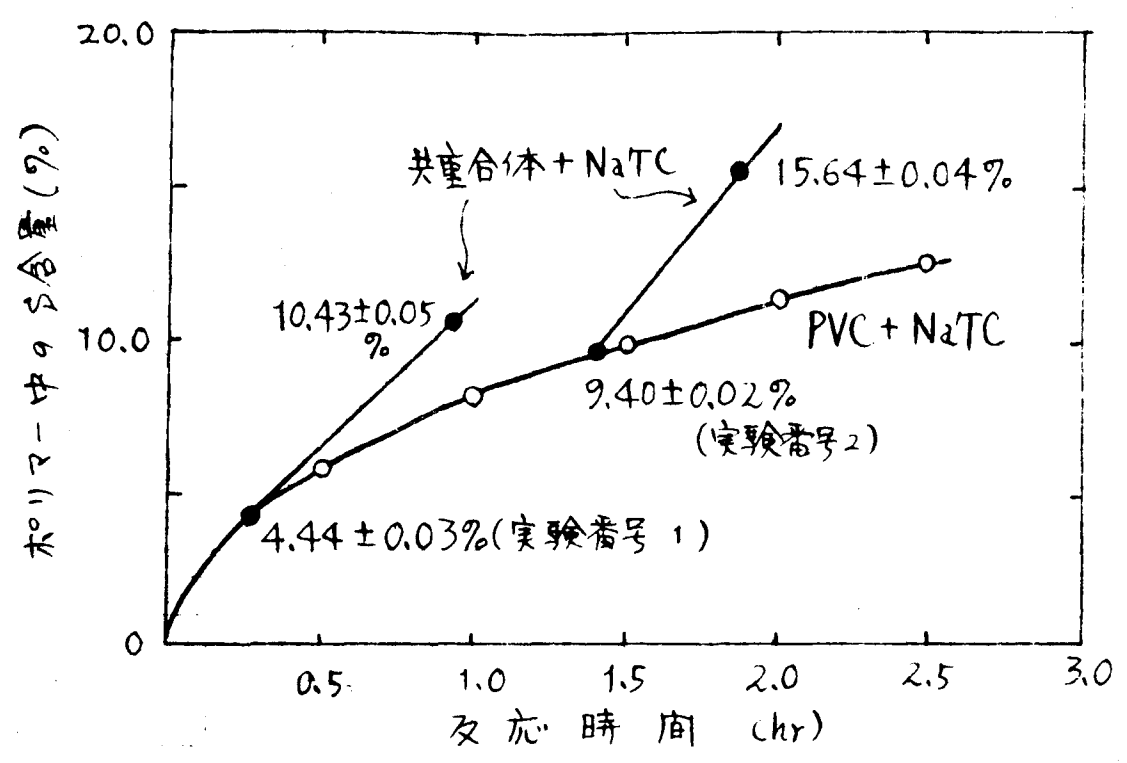


図4.3.1 PVC 及び共重合体と \ominus SCSN(C_2H_5)₂との反応
 ○ : PVC + \ominus SCSN(C_2H_5)₂ (モル比 2 : 1)
 ● : 共重合体 + \ominus SCSN(C_2H_5)₂ (モル比 2 : 1)

上図より次の事が明らかとなる。

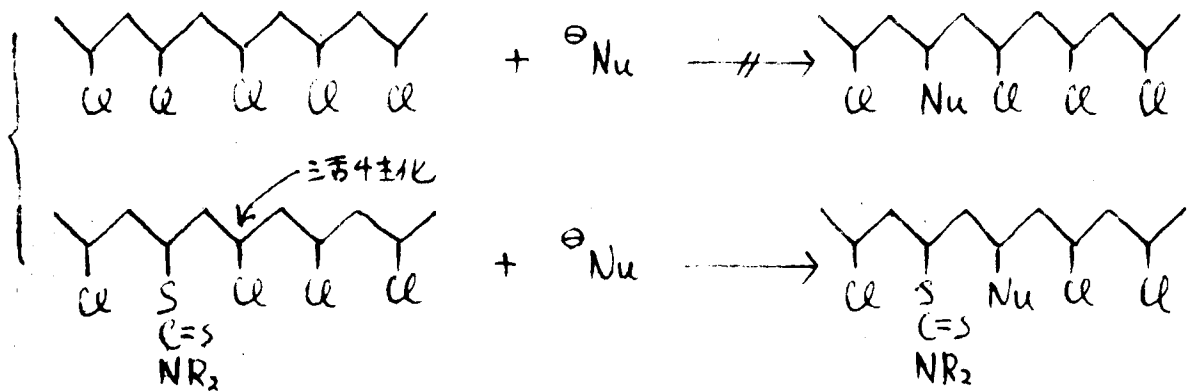
- i) ジチオカルバト基含量の等しい共重合とジチオカルバト化PVCをくらべると、その \ominus SCSNR₂との反応は、共重合の方がより速い。
- ii) 共重合体と \ominus SCSNR₂との反応の速度は、S含量の等しいジチオカルバト化PVCのそれよりも、S%が4.4%の時は、1.5倍、S%が9.4%の時は4.5倍大きい。すなわち、共重合体中のSVTのモル%が増すに従って、この反応の促進効果も大きくなる。

これらの結果より、PVCと \ominus SCSN(C_2H_5)₂との反応では、先述したようなSCSN(C_2H_5)₂基によるanchimeric効果の確かに存在すると結論する。

れる。すなわち、ジチオカルバマート基がラジカル形式で入った共重合体では、活性化される位置の Cl 数は、ジチオカルバマート基含量とともにふえ、反応がより促進されるのに対して、ジチオカルバマート化 PVC では、ジチオカルバマート基はブロック形式で入ったため、その含量が不足しても活性化される位置の Cl 数はほとんどかわりない。

このようにポリマーの主鎖炭素が直接その anchimeric 効果に関与するところが明らかにしたのは、これが最初の例である。

今後著者は、このデータをまとると整えるとともに、PVC の化学的改質にこの原理を応用しようとしたものもある。すなわち、PVC とは全く求核置換反応しない試剤でも、PVC 製造時に、少量の SVT を共重合させて、そのジチオカルバマート基により PVC の Cl を活性化させ、あつち試剤と反応させるわけである。



第5章 2つのイオウ原子と1つの窒素原子に囲まれた安定カルボ ニウムイオンの反応性とその Ambident 性*

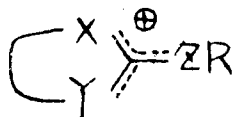
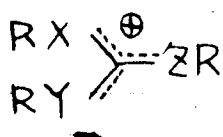
5-1 はじめに

カルボニウムイオンの化学の発展とともに、最近、数多くのカルボニウムイオンが安定にトリダエド、その構造と反応性が盛んに研究されている。⁷⁵⁾ ハテロ原子を含む安定カルボニウムイオンに関する報告も少なくな。⁷⁶⁾ 特に、2つのハテロ原子に直結したカルボニウムイオンは、そのハテロ原子の共役安定化のために容易に単離されること、およびそれらが種々の求核剤に対して、2つの反応点をもついわゆる ambident カチオンであることから、理論的にも、合成化学的にも興味をもてる。^{76b)}

著者は、前章4-2で述べたように、1,2-ジクロロエタンとジチオカルバミン酸ソーダとの第1モル反応において、塩として安定に単離した2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオンがこれまで殆んど研究されていない2つのイオウ原子と1つの窒素原子に囲まれたカルボニウムイオンであることに興味をもち、以下ハテロ原子に囲まれたカルボニウムイオンの反応性を系統的に研究することにした。

現在のところハテロ原子に囲まれたカルボニウムイオンに関する総説はないので、著者なりにこれまでの報告を整理してみると、ハテロ原子に囲まれたカルボニウムイオンとしては、表5-1-1に示すように、9種のものがあるが、それらの反応性に関する研究(系統的)、特にその ambident 性に関する研究は殆んどない。

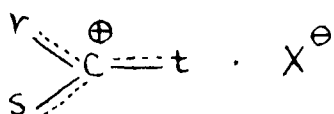
また形の上でこれらを分類すると、次に示すように、非環状体、単環状体、双環状体の3つに大別できる。ここで X, Y, Z はハテロ原子を示す。



* 求核剤について、"ambident"という言葉を概念化したのは、N. Kornblum (J. Am. Chem. Soc., 77, 6269 (1955)) で、ambident nucleophile とは、"Anion where in covalent bond formation can take at either of two alternative positions" と定義される(次頁: 総)

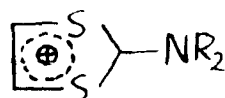
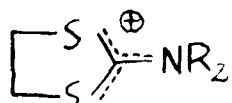
表 5.1.1

ヘテロ原子に囲まれたカルボニウムイオンの分類



	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
r	OR	SR	NR ₂	SR	SR	OR	OR	Cl	Cl
s	OR	SR	NR ₂	SR	NR ₂	NR ₂	OR	NR ₂	SR
t	OR	SR	NR ₂	NR ₂	NR ₂	NR ₂	NR ₂	NR ₂	NR ₂

更に環状体の中でも、その陽電荷が環全体に非局在化して、芳香族性をもつものと、そうでないものがある。例えば、著者らが単離した 2-ジアアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオンは、芳香族性をもちながら、同じ系でも 2-ジアアルキルアミノ-1,3-ジチオリウムイオン⁷⁷⁾は芳香族性をもつ。芳香族性をもつものは、ヘテロ環化学や芳香族化学の一分野として、比較的によく研究されているものがある。



著者らは、本研究において、表 5.1.1 の (4) の欄に入る 2 つのイオン原子と 1 つの窒素原子に囲まれたカルボニウムイオンを、形の上では非環状体、単環状体に相当するものと、主に取扱う。そしてこれらの反応性を次のような観点から系統的に検討した。

i) カルボニウムイオンの反応の方向に及ぼす求核剤の種類の影響。或る一定のカルボニウムイオンに対して、種々の求核剤を反応させて、その求核剤がカルボニウムイオンの可能な反応系の中で、どの系で反応するかという、いわゆるカルボニウムイオンの ambident 性を明らかにする。

ii) カルボニウムイオンの構造とその ambident イオンとしての反応性

(前頁より続く) - 方, Gompper ら (Angew. Chem. internat. edit., 3, 560 (1964)) はこれに対して "ambifunctional nucleophile" という言葉をつかっている。ここで言う ambident カチオンは、上の定義中、ア=オンとカチオンにかえて、定義できる。

(反応速度) との関係。これは、一定の求核剤に対して、種々のカルボニウムイオンのそれらの反応の感度 (susceptibility) が、その構造によつて、どのように変化するかを問題にする。

iii) カルボニウムイオンの構造とその ambident イオンとしての反応性 (反応の方向) との関係。これは種類の求核剤に対して、カルボニウムイオンの反応の方向 (反応点) が、その構造によつて、どのように変化するかを問題にする。

以下、5-2では、2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオン (I) と種々の求核剤との反応について述べ、上に述べた観測(i)を考察する。5-3では、Iの環同族体を合成し、それらの ambident イオンとしての反応性を動力学的に求め、それらとその構造との関係 (観測 ii) を考察する。更に、5-4では、Iの非環状体に相当するビニル(メチルチオ)-ジメチルアミノカルボニウムイオンの ambident 性を明らかにし、Iやトリ(メチルチオ)カルボニウムイオンのそれらと比較し、観測 iii) を考察する。また、このカルボニウムイオンの合成反応の応用について述べる。5-5では、Iのイオウ同族体である 2-メチルチオ-1,3-ジチオラニウムイオンをとりあげ、そのジチオカルバメートイオンへの異常反応について述べ、5-6では、2-置換イミノ-1,3-ジチオラニウムの環異性化とエポキシドとの反応についてこの結果を述べる。

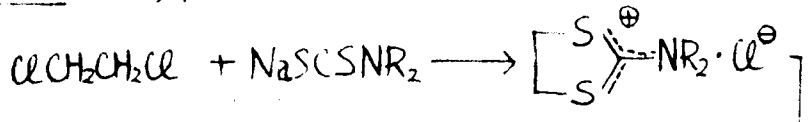
5-2 2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウム塩の親電子反応とその Ambident 性

前章 4-2において、1,2-ジクロロエタンとジメチルジチオカルバミン酸ソーダとの等モル反応で、過塩素酸塩又はテトラフェニルボレートとして単離した 2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオンは、これまでその反応性に関してほとんど知られていない。このイオウ原子と1つの窒素原子に囲まれた安定カルボニウムイオンの一つである点に興味をもち、その

反応性について以下系統的に研究する = ことにした。この本節では、2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオンと種々の求核剤との反応を行い、このカルボニウムイオンの ambident 性を明らかにする = ことができたので、その結果について述べる。

5-2-1 2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウム塩の合成
 2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオンの過塩素酸塩 (I) は、次の2つの方法で合成した。すなわち著者が前章4-2で述べた方法Aと Kennard が報告している方法B⁶⁴⁾である。その結果、収率とその実験的簡易性の点で方法Aがより有利である = ことがわかった。えらんだジメチル体 Ia およびジエチル体の物理的性質と元素分析結果を表5.2.1に示した。なお Ia の DMSO-d₆ 中での nmr スペクトルは、すでに図4.2に示した。

方法A (前章4-2参照)



方法B

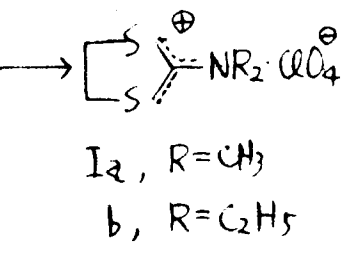
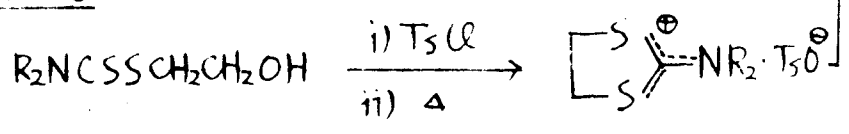


表5.2.1 2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウム塩

	収率(%) (方法)	融点 (°C)	UV EtOH λ _{max} (mμ)	C, %		H, %		N, %	
				Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found
Ia	61(A)21(B)	179~181 ^{*1}	251	24.24	24.48	4.08	4.18	5.66	5.58
Ib	44(A)	89~90 ^{*2}	255	30.38	30.62	5.12	5.15	5.08	5.01

*1 アセトンから再結晶

*2 水から再結晶

5-2-2 種々の求核剤との反応

えられたカチオン Ia および Ib の反応の方向に及ぼす求核剤の種類の影響をしらべるために、酸素求核剤 ($\ominus\text{OH}$, $\ominus\text{OC}_2\text{H}_5$), イオウ求核剤 ($\ominus\text{SC}_2\text{H}_5$, $\ominus\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$, $\ominus\text{SCSNR}'_2$), ミアニオン ($\ominus\text{CN}$) およびアミン類 (ArNH_2 , $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) と反応させ、生成物を単離確認した。以下順にその結果を述べる。

(a) 酸素求核剤との反応

カルボニウム塩 I (a または b) を、DMF 中、トリエチルアミンを触媒として、 60°C で加水分解すると、収率等から、相当する β -メルカプトエチルチオールカルバマート (II) をえた。II の物理的性質は表 5.2.2 に示した。

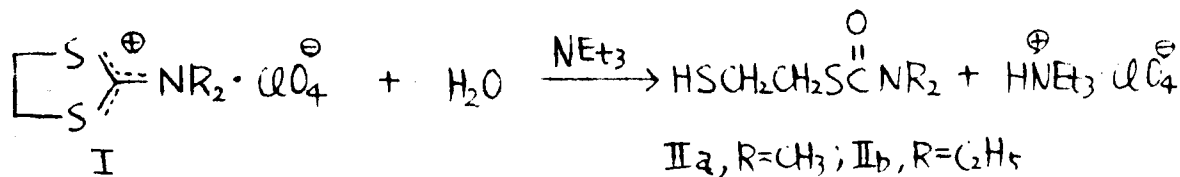


表 5.2.2 β -メルカプトエチルチオールカルバマート (II)

	沸点 $^{\circ}\text{C}$ (mmHg)	屈折率 ($^{\circ}\text{C}$)	IR (液膜), cm^{-1}	
			$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
IIa	84~87 (2)	1.6038 (25)	1650	1490
b	116~118 (2)	1.5800 (20)	1650	1495

IIa, IIb とともに、その赤外吸収スペクトルには $-\text{S}-\text{CO}-\text{N}$ の構造にもとづく特性吸収群がみとめられ (例えば 1650 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=O}}$, $1490 \sim 1495 \text{ cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{C=N}}$), メルカプタン基の定性試験はすべて陽性であった。また IIa は先に 4-2 で 1,2-ジクロロエタンとジメチルジチオカルバミン酸ソーダとのエタノール中での反応が副生したものの (4章の IV) とおぼえの点で完全に一致した。

次に、I (dおよびb) をジオキサン中、3倍モルのナトリウムエトキシドと還流下、2時間反応させると、そのうち相当するチオニカルバマート(III)がえられた。IIIの収率と物理的性質を表5.2.3に示した。

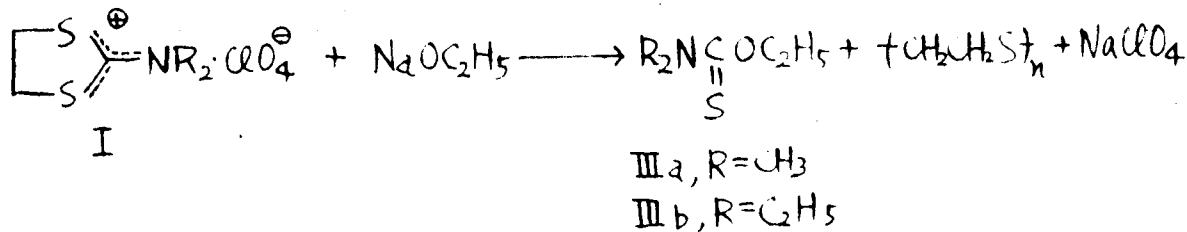
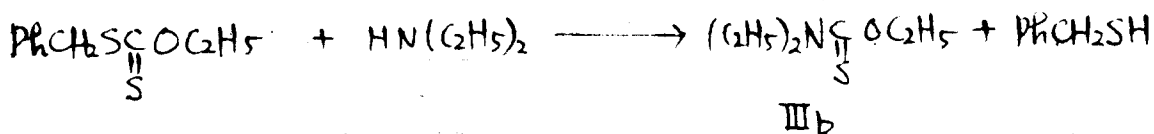


表5.2.3 チオニカルバマート(III)

収率 (%)	沸点, °C (mmHg)		融析率 (°C)		UV: ϵ_{max} , mμ	
	実測値	文献値	実測値	文献値	実測値	文献値
III _a 52	81~82(10)	82.6(10) ^{*1}	1.5082(25)	1.5075(20) ^{*2}	250.5 285 ^(s)	250.5 ^{*3} 285 ^(s)
III _b 82	99~101(13)	114(20) ^{*4}	1.4968(23)	1.5021(15) ^{*5}	250.5 290 ^(s)	

*1 O. Billeter, Ber., 43, 1853 (1910); *2 B. Holmberg, Svensk Kem. Tids., 41, 249 (1929); *3 M. J. Janssen, Rec., 79, 454 (1960); *4 A. Hantzsch, Ber., 64, 661 (1931); *5 M. Delépine, Ann. chim. phys., (8)25, 529 (1912)

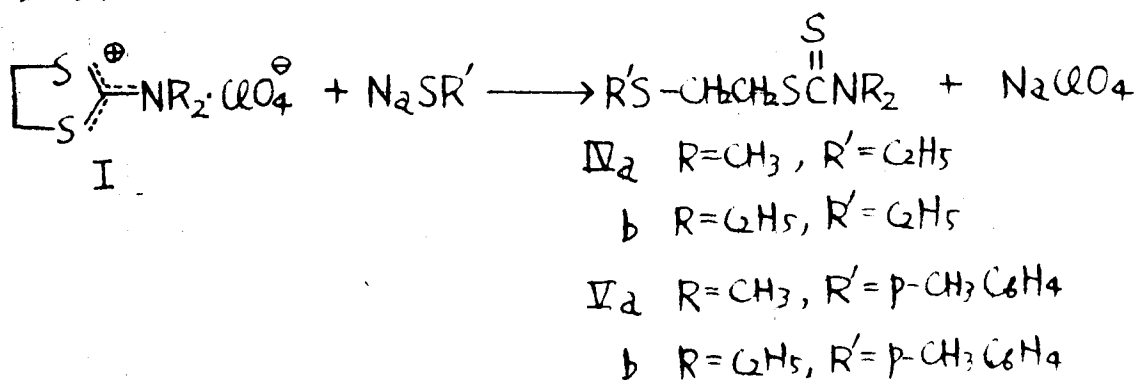
III_a, III_bとも、その物理定数は、文献値とおよそ一致し、その紫外吸収スペクトルには、-O-CS-N<構造にもとづく極大吸収を示している。またIIIは臭化エチルと反応させて、相当するチオニカルバマートに変換する=により、確認された。またIII_aは先に4-2で述べたように、1,2-ジクロルエタンとジメチルジチオカルバミン酸ソーダのエチノール中でその反応で副生したもの(4章のIV)と比べた結果で完全に一致した。一方、III_bは次カルト⁷⁸⁾で合成した標品と紫外吸収スペクトルは完全に一致した。



(b) イオウ求核剤との反応

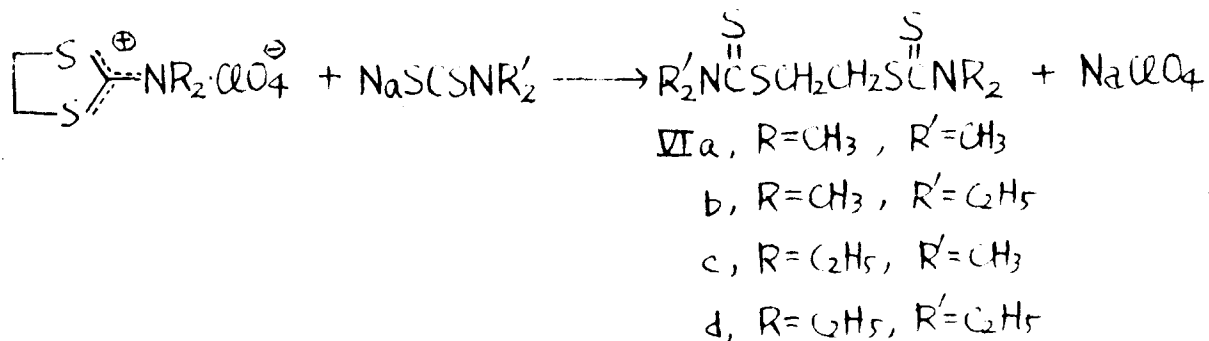
I (a 又は b) をナトリウムエチルメルカプタドと DMF 中、60°C で数時間窒素気流中で反応させると、その中相当する β-エチルチオエチルジチオカルバマート (IV) を与えた。IV の収率、物理的性質および元素分析結果を表 5.2.4 に示した。IV の赤外吸収スペクトルには、-S-CS-N< 構造にもとづく特性吸収群はすべてみとめられ、またその紫外吸収スペクトルには表 5.2.4 に示したように、-S-CS-N< 構造に特有の S 共役にもとづく極大吸収 (250 mμ 付近) と N 共役にもとづく極大吸収 (280 mμ 付近) がみとめられた。ただし、Ib の場合、IVb の他にかなりの S-セニル N,N-ジエチルジチオカルバマートが混入していることが、その赤外吸収スペクトルよりわかった。

また I (a 又は b) をナトリウム p-トリルメルカプタドと、同条件下で反応させると、相当する β-p-トリルチオエチルジチオカルバマート (V) を好収率で与えた。収率、物理的性質、元素分析結果を表 5.2.4 に示した。V の赤外・紫外吸収スペクトルとも、この構造を支持した。また V_a の nmr スペクトルを図 5.2.1 に示した。これは I_a の環が開裂して生成した V_a の構造を支持する。



次に I (a 又は b) をジチオカルバミン酸ソーダと DMF 中、60°C で数時間反応させると、収率よく、相当するエチルニヒス (ジチオカルバマート

ト) (VI) をえた。VI の収率, 物理的性質, 元素分析結果を表 5.2.4 に示した。VI b と VI c は同一物質となる。



VI のオハベの赤外吸収スペクトルには, -S-CS-N< 構造にもとづく特性吸収群がみとめられ, 紫外吸収スペクトルにも, 表 5.2.4 に示したように, S 共役, N 共役にもとづく(極大吸収)みとめた。

表 5.2.4 イオウ求核剤との反応生成物

生成物	収率 (%)	沸点, °C (mmHg) [融点, °C]	UV: λ_{max} , m μ (EtOH)		N, % ^{*1}	
			S 共役	N 共役	Calcd	Found
IVa	36	67~68 (0.14) ^{*2}	250	278	6.70	6.99
b	—	84~86 (0.4) ^{*3}	254	280		
Va	77	[48~49] ^{*4}	257	278 ^(s)	5.16	4.95
b	59	165~170 (0.6) ^{*5}	257	280 ^(s)	4.68	4.82
VIa	95	[188~189] ^{*6}	251	278		
b	90	[102~103] ^{*7}	253	279	9.46	9.11
c	92	[102~103] ^{*7}	253	279		
d	85	[93~95] ^{*8}	254	280		

*1 C, H 分析値に ついては実験の部参照 ; *2 n_D 1.5819 (22°C)
 *3 CH₂=CH-SCSN(C₂H₅)₂ 混入 (本文参照) ; *3 イタリールより再結晶
 *5 n_D 1.6426 (21°C) ; *6 文献値 mp 189°C ; A.W. Campbell, P.F. Tryan, Ind. Eng. Chem., 45, 125 (1953) ; *7 イタリールより再結晶 ; *8 文献値 mp 94~95°C ; K. Pilgram, D. Phillips, F. Korte, J. Org. Chem., 29, 1848 (1964).

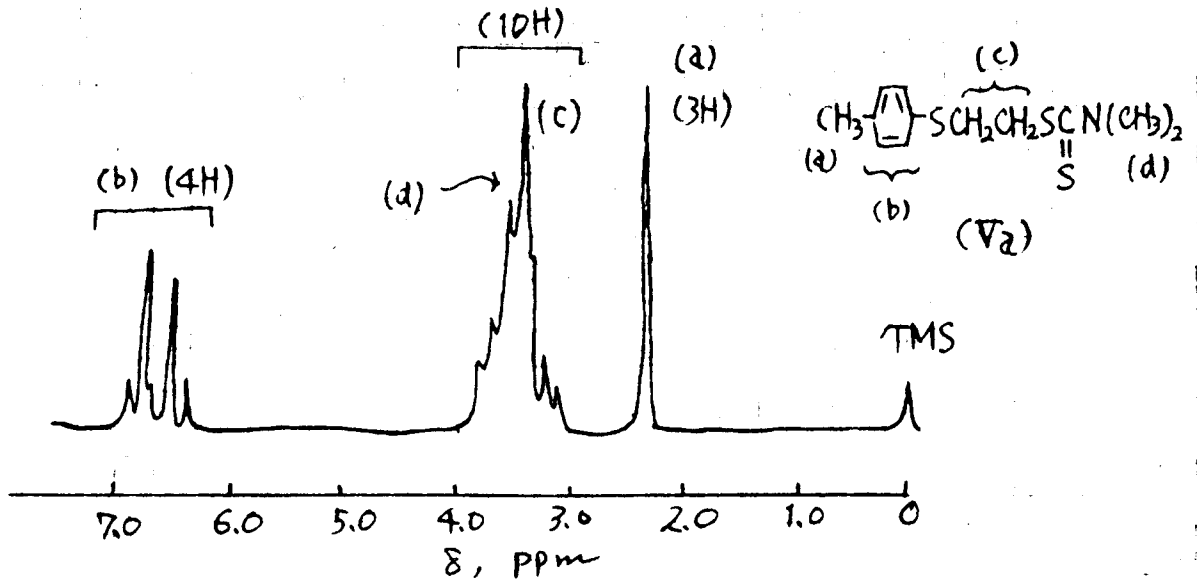
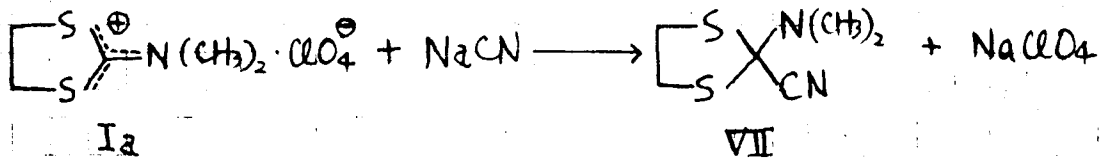


図5.2.1 VaのNMRスペクトル (溶媒: CCl4)

(c) シアニオンとの反応

Iaをシアニ化ソーダとDMF中、60°Cで4時間反応させると、bp 114~116°C/3 mmHg の2-ジメチルアミノ-2-シアノ-1,3-ジチオラン(VII) (ND²⁷ 1.5633) を64%の収率でえた。



このものの元素分析値は、構造 VII としての計算値に一致し、その赤外吸収スペクトルには、2250 cm⁻¹ (ν_{C≡N}) および 1460~1420 cm⁻¹ (δ_{CH₃S}) に吸収がみとめられ、-S-CS-N<構造にもほとんど吸収群はない。また VII の紫外吸収スペクトルには 252.5 mμ (エソノール中) に1つの極大吸収があるのみである。VII の NMR スペクトルは図5.2.2に示した。2.47 ppm に CH₃-N、3.37 ppm に -SCH₂- のシグナルがともに単一線としてみとめられ、VII が環構造を保持していることを示す。

一方、Ib を同様にシアニ化ソーダと反応させると、bp 83~85°C/0.2 mmHg の留分 (ND²² 1.5710) を収率ながらえたが、これはその赤外吸収スペクトルから、VII に相当するものではないことがわかった。すなわち、

表5.2.5 2-アリルイミノ-1,3-ジチオラン (VIII)

	収率 (%)	融点 (°C)	IR, cm ⁻¹		N, % ^{*5}	
			$\nu_{C=N}$	δ_{CH_2S}	Calcd	Found
VIII _a	70	47~48 ^{*1}	1570 ^{*2}	1417 ^{*2} 1435 ^{*4}	7.18	7.00
b	77	油状 ^{*3}	1580 ^{*4}	1420 ^{*4}	5.73	5.6~

*1 エタノールから再結晶; *2 KBr法 *3 塩酸塩,
mp 190~192°C; *4 液膜 *5 C,H分析値は実験部参照

VIIIの赤外吸収スペクトルには、表5.2.5に示したように、 $\nu_{C=N}$ 吸収が1570~1580 cm⁻¹ に、 δ_{CH_2S} 吸収が1420~1430 cm⁻¹ にみとめられた。VIII_aのnmrスペクトルは図5.2.3に示した。3.32 ppm に環メチレン(-SCH₂-)のシグナルが単一線とみとめられ、VIII_aが環構造を保持していることがわかる。また6.80 ppm付近にフェニル核水素のシグナルが多重線とみとめられ、N-CH₃のシグナルがないことから、脱ジメチルアミンの起っていることがわかる。

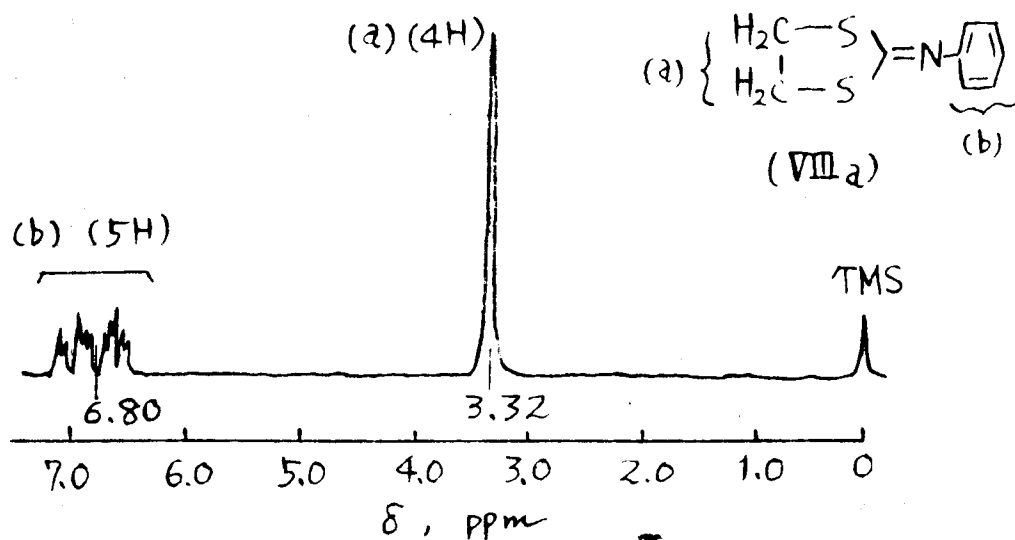
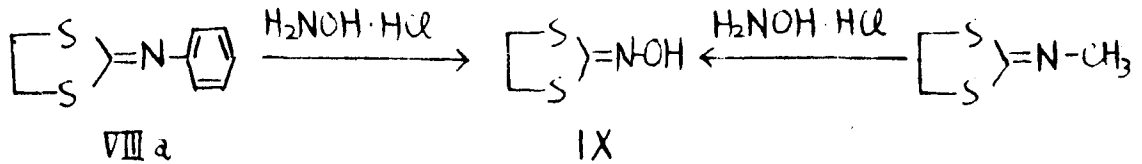


図5.2.3 VIII_aのnmrスペクトル (溶媒: CCl₄)

さらに、VIIIaをエタノール中、ヒドロキシルアミン塩酸塩と反応させると、2-ヒドロキシルイミノ-1,3-ジチオラン (IX) をえた。このものの融点は文献値⁷⁹⁾と一致し、2-メチルイミノ-1,3-ジチオランより別途合成したものと赤外吸収スペクトルは完全に一致した。



一方、I_bを同様にアミンと反応させると、I_aの場合と異り、VIIIは全くえられず、微量のN,N'-ジフェニルチオ尿素をえたのみであった。このものは標品との混融、赤外吸収スペクトルの比較より確認した。

次にI (a又はb)を少過剰のトリエチルアミンとDMSO中、70°Cで5時間反応させると、S-ビニルジチオカルバマート (X)を約30%の収率でえた。同様に、I (a又はb)をn-ブチルアミンと反応させると、同じS-ビニル体Xを約50%の収率でえた。Xの物理的性質、元素分析結果を表5.2.6に示した。

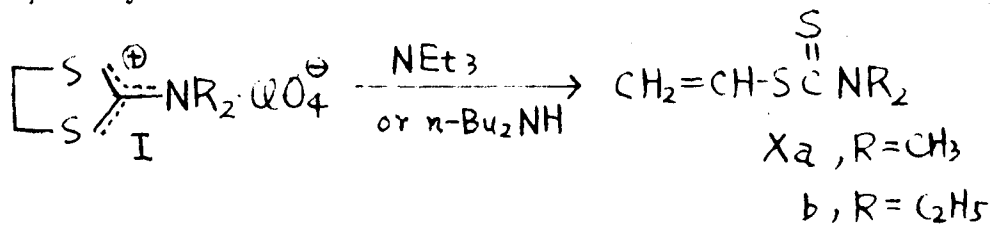


表5.2.6 S-ビニルジチオカルバマート (X)

	沸点, °C (mmHg)		屈折率 (°C)		N, % ^{*2}	
	実測値	別途合成 ^{*1}	実測値	別途合成 ^{*1}	Calcd	Found
X _a	87~90 (2)	82~83 (2)	1.5907 (25)	1.6025 (20)	9.52	9.25
b	80~84 (0.1)	92~93 (2)	1.5931 (32)	1.5942 (25)	8.00	7.96 ^{*2}

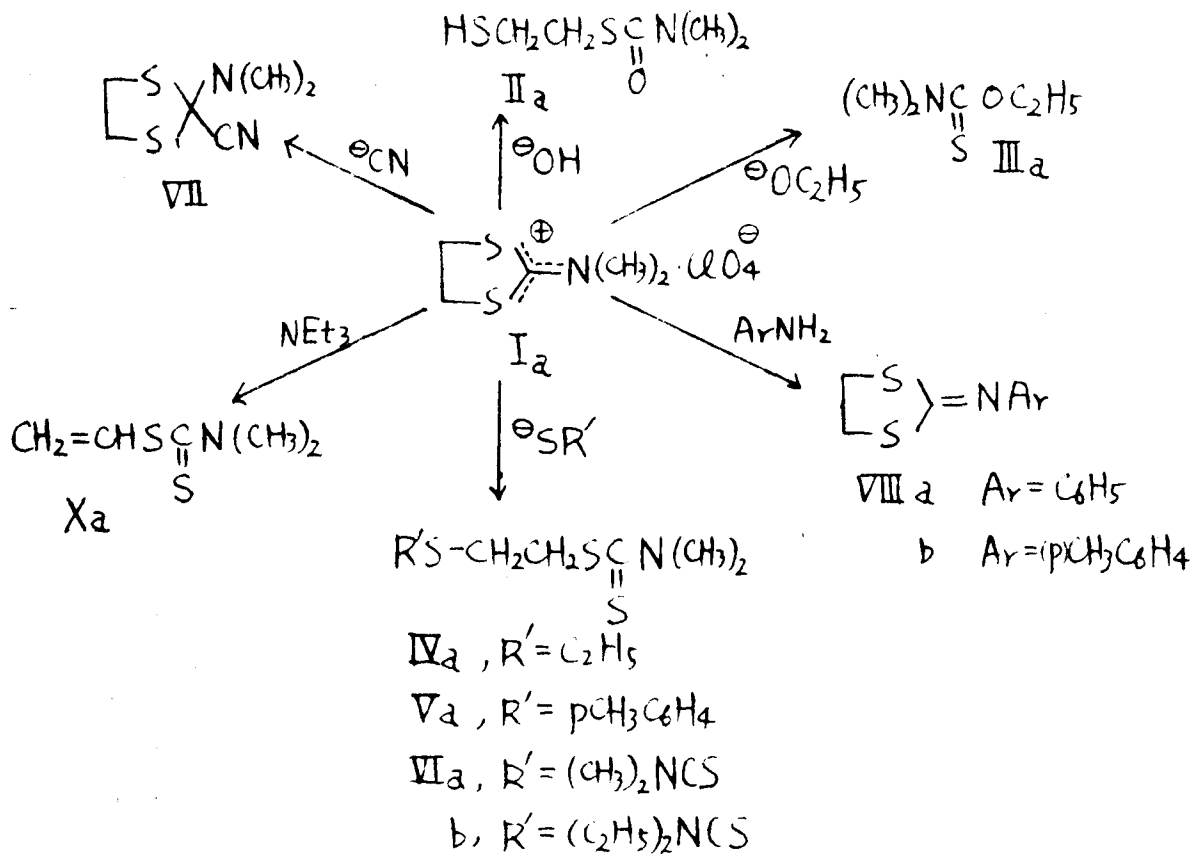
*1 第3章参照, (表3.2.2)

*2 C, H 分析値は実験9部参照

S-ビニル体 X は, 3-2 で述べたように, エチレンビス(ジメチルカルバマート) の真空熱分解でえた別途合成品と, 物理定数, 赤外吸収スペクトルは共に一致した. 熱分解でえたジメチル体 X_a では, 副生成物の混入のために満足な元素分析値がえられなかったが, 本反応でえた X_a は, 上表よりわかるように, 計算値と一致している.

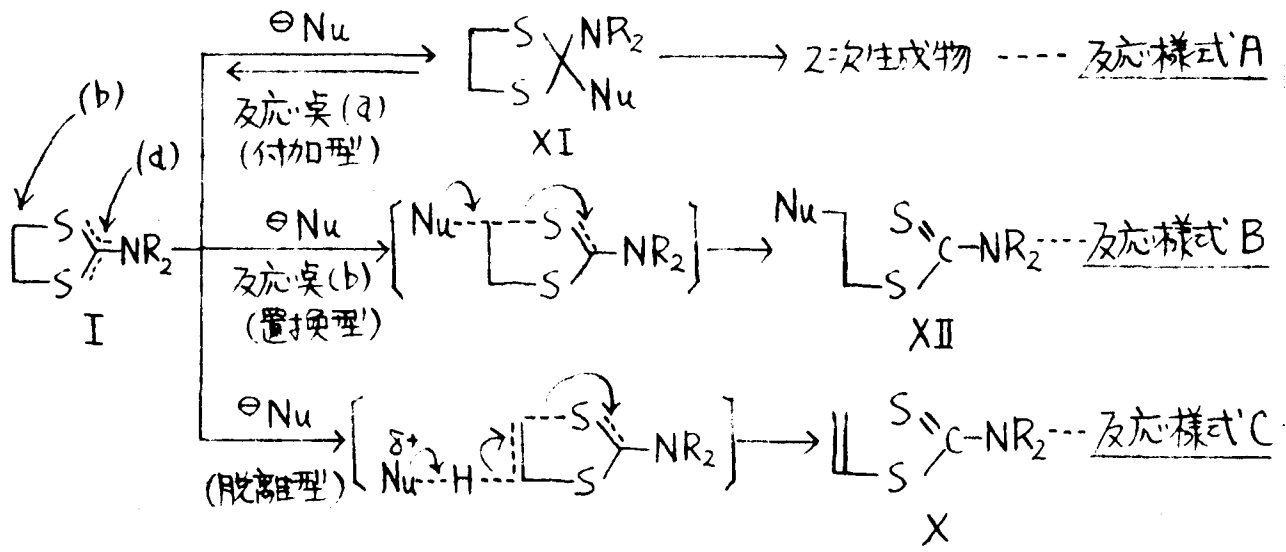
5-2-3 2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオウ=リウムイオンの Ambident 性及び反応様式

カルボ=ウムイオン I の反応の方向に及ぼす求核剤の種類の影響を考察するために, 以上の結果をもう一度ジメチル体 I_a について整理してみると, 次のチャートで示される.

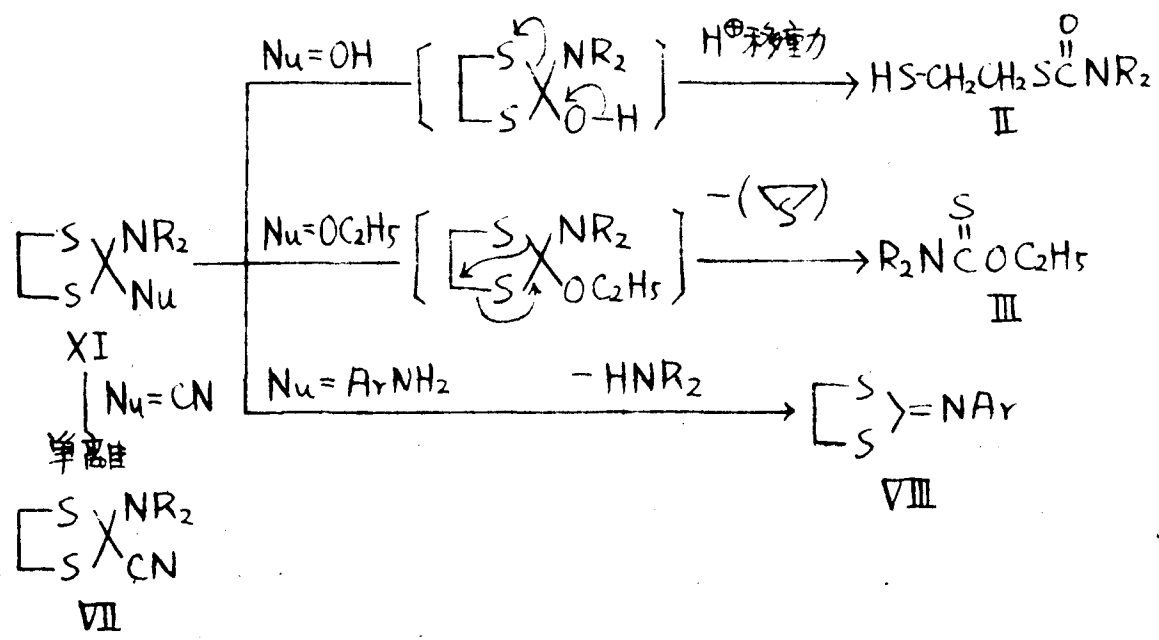


ジエチル体 I_b も, VII, VIII がえられない他は, ジメチル体 I_a と全く同じ挙動を示す.

これらより、カルボニウムイオン I は求核剤 ($\ominus \text{Nu}$) に対して、2つの反応 (a) と (b) をもつ、ambident カチオンとして挙動し、その反応は次のように3つの反応様式に大別できることが結論される。



反応様式 A は付加型ともいうべきもので、異符号イオン同志の association によつて、kinetically controlled product (XI) を与えるものである。或る場合には、付加物 XI が更に不可逆反応を起して、2次生成物を与えることがあつた。例えば著者が行った反応によつて、付加物 XI の二次的挙動をまとめることが下のようになる。



付加物 XI として単離されたのは、 $\ominus\text{CN}$ の場合のみで、(化合物 VII), $\ominus\text{OH}$ のときは、プロトン移動を伴って環開裂して化合物 II を、 $\ominus\text{OC}_2\text{H}_5$ のときは脱エピスルフィドを伴って環開裂して化合物 III を与えた。また ArNH_2 の場合は環構造を保持しながら、脱アミンして、化合物 VIII を与えた。

反応様式 B は置換型ともいうべきもので、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的に (2 分子反応であることは前章 4-2 で動力学的に証明した) 求核剤が反応臭 (b) を攻撃して、thermodynamically stable product XII を与えるもので、この例ではすべてがイオウ求核剤がこの反応様式で反応した。

反応様式 C は脱離型ともいうべきもので、様式 B が $\text{S}_{\text{N}}2$ であるのに対して、これは丁度 $\text{E}2$ 反応に相当する。これはトリエチルアミンによる $\text{S}_{\text{E}}\text{-E}$ 体 X の生成を説明し得る機構である。

そこで以上の結果より求核剤を反応様式に従って分類すると、次のようになる。ただし、反応様式 C は様式 B の変型とみなせるので、それに従うものは反応様式 B に入れた。

反応様式 A: $\ominus\text{Nu} = \ominus\text{OH}, \ominus\text{OC}_2\text{H}_5, \ominus\text{CN}, \text{ArNH}_2$

反応様式 B: $\ominus\text{Nu} = \ominus\text{SC}_2\text{H}_5, \ominus\text{SAr}, \ominus\text{SCSNR}'_2, [\text{n-Bu}_2\text{NH}, \text{Et}_3\text{N}]$

これより、おおむね、より basic な求核剤は反応様式 A に、より polarizable な求核剤は反応様式 B に従って反応するといえる。

これをエネルギー的にみると、図 5.2.4 の如く schematically にあらわされる。図中、 $\Delta F_A, \Delta F_B$ は、それぞれ反応様式 A, B に従って生成した生成物 XI, XII と始原料との自由エネルギー差である。 $\Delta F_A^\ddagger, \Delta F_B^\ddagger$ はそれぞれ反応様式 A, B に従って反応するに要する活性化自由エネルギーである。図 5.2.4 において、一般に $\Delta F_A^\ddagger < \Delta F_B^\ddagger$, $\Delta F_A < \Delta F_B$ であり、 $\Delta F_B^\ddagger, \Delta F_B$ は共に大きく、反応 $\text{I} \rightarrow \text{XII}$ は不可逆である。従って、反応の方向に及ぼす求核剤の影響はもっぱら付加物 XI の安定性に依存すると述べる。すなわち $\ominus\text{CN}$ の場合のように ΔF_A が十分大きければ、XI は単離でき、 $\ominus\text{OH}$ のように ΔF_A が小さくても、次にプロトン移動のように容易に

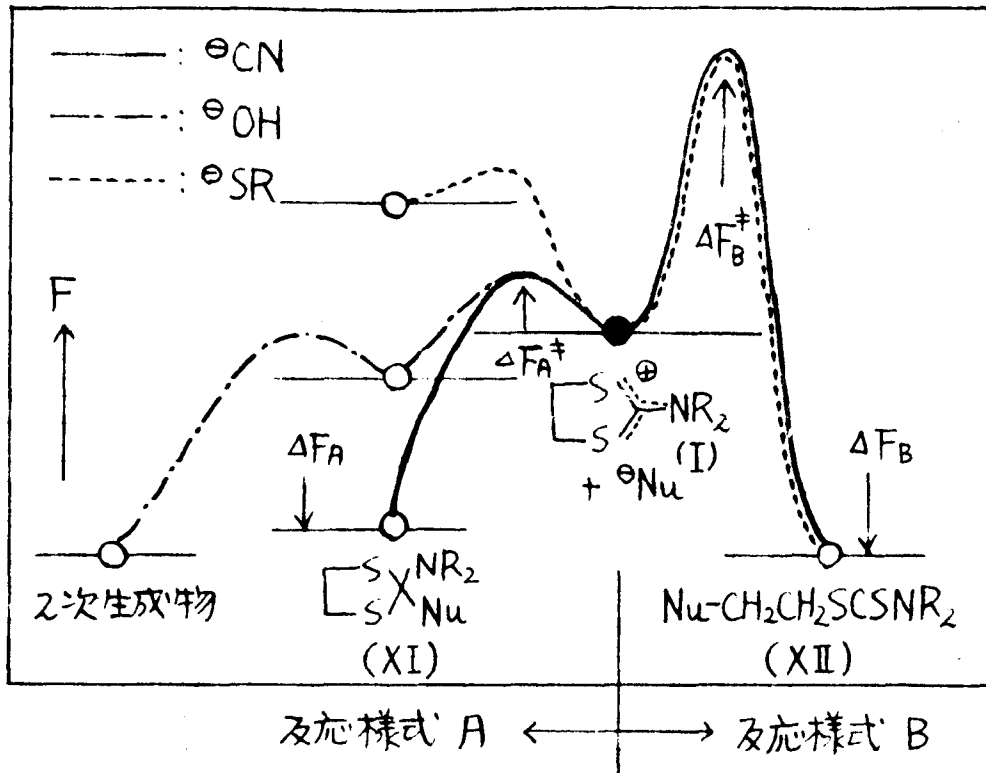


図5.2.4 Schematicなエネルギープロファイル

起る不可逆反応が続けば、反応様式Aの方向に進む。一方、 $\ominus SR'$ のように不付物 XI が不安定ならば、反応様式Bを経て、安定な生成物 XII を与えるわけである。この場合、もう1つの因子として立体障害がある。すなわち、求核剤が bulky で、反応点(2)を攻撃できず、 ΔFA^\ddagger が大きくなり、その結果反応様式Bに従うような場合である。反応様式Bへ進むのが、付加物 XI の不安定性によるのか、立体因子による ΔFA^\ddagger の増大によるのかを決定するのはむづかしいが、Ibに $\ominus CN$ を反応させても Ia のように付加物 VII を与えないことや、basic な NEt_3 による S-セニルイオン X の生成などは、立体因子によるものであろう。

5-3 種々のジメチルアミノ-ビス(アルキルチオ)カルボニウムイオンの構造とその Ambident イオンとしての反応性の関係

前節では、5員環の2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニリウムイオン (I) が種々の求核剤に対して2つの反応をもつ、いわゆる ambident イオンとして挙動することを述べた。このように ambident カチオンの反応の方向を決定する因子としては、i) 求核剤の種類があげられるが、この他に、ii) カルボニウムイオンの構造、iii) 反応条件(反応温度、溶媒など)が考えられる。

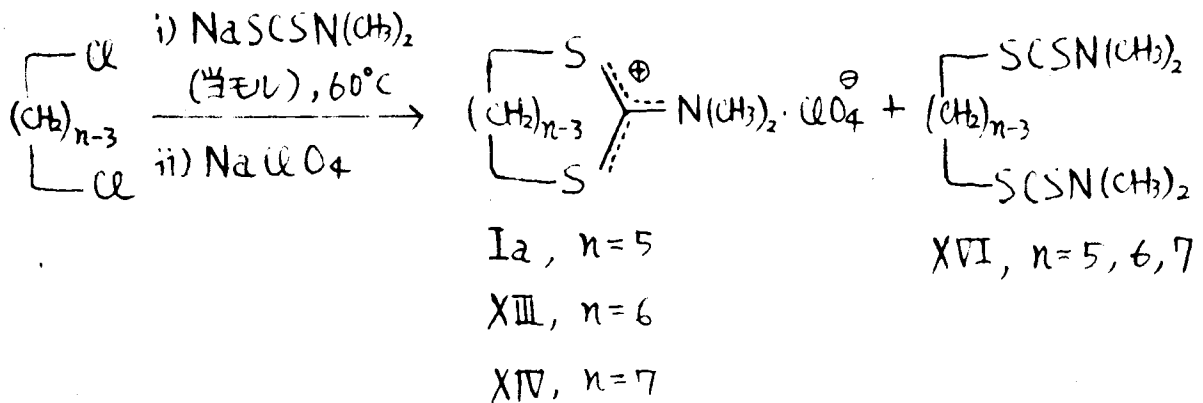
本節では、ii) のカルボニウムイオンの構造因子について検討する。この問題は、先述したカルボニウムイオン I が求核剤と、陽電荷をもつ中心炭素上で反応する(反応様式 A)のは当然であるが、中性の4位の sp^3 炭素上で求核置換する反応様式 B の反応をも行うのは、いかなる driving force によるものかという問題とかがわり、重要である。

そこで著者は、カルボニウムイオンの ambident 性に及ぼすその構造因子をより詳しく検討するために、5員環のカルボニウムイオン Ia の環同族体である6員環の2-ジメチルアミノ-1,3-ジチアニリウム塩 (XIII)、7員環の2-ジメチルアミノ-1,3-ジチエパニリウム塩 (XIV) および非環状体のジメチルアミノ-ビス(メチルチオ)カルボニウム塩 (XV) の4種のカルボニウムイオンをとりあげ、それらの中心炭素および α 4位の sp^3 炭素での親電子的反応性に及ぼす環の大きさの影響を検討することをした。

5-3-1 ジメチルアミノ-アルキレンチオカルボニウム塩の合成
環状体は、次式で示すように、5員環 Ia の場合と同様、相当する ω 、 ω -ジクロルアルカンとジメチルジチオカルバミン酸ソーダの等モル量をエタノール中で反応させた後、過塩素酸塩として単離した。このとき、前章

4-2で述べたように、常に相当するアルキレンビス(ジチオカルバメート)(XVI)が副生した。カルボニウム塩の収率、融点、元素分析結果を、副生成物XVIのそれらと共に、表5.3.1に示した。

カルボニウム塩は、その環が大きくなるに従い、水中での溶解性が大きくなるためか、その収率が低下している。また副生物XVIの収率が環の大きさの増大と共に多くなっていることから、前章4-2で議論したように、XVIが中間に生成する相当するカルボニウムイオンとジチオカルバメートアニオンとの反応より生成する=ヒを考えると、カルボニウムイオンの4位のsp³炭素上での求電子的反応性は、環の大きさの増大と共に高くなる=ヒが推定できる。



一方、非環状体XVは、次式のとおり。S-メチルN,N-ジメチルジチオカルバメートをジメチル硫酸でメチル化した後、過塩素酸塩といて単離した。Rintelen²⁰⁾は、XVのメチル硫酸塩といて、単離する=ヒなく次の反応に用いている(後述)。

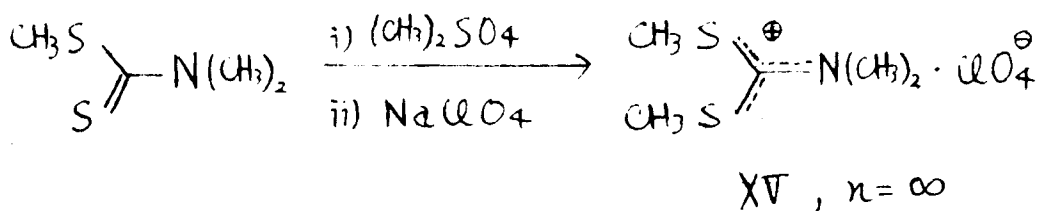
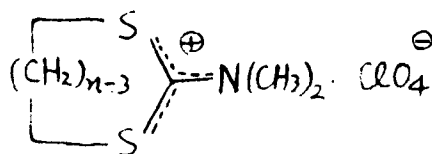


表5.3.1 ジメチルアミノ-アルキレンチオカルボ=ウ4塩の合成



n	収率 (%)	融点 (°C)	N, %		副生成物 XV		N, %		
			Calcd	Found	収率 (%)	融点 (°C)	Calcd	Found	
Ia	5	179~181	(表5.2.1参照)		8	189~190	*2 (文献値189)		
XIII	6	97~99	5.35	5.59	23	108~109	9.92	9.87	
XIV	7	~10	58~60	5.08	4.97	48	112~113	9.46	9.71
XV	∞	76	84~86	5.61	5.13	—			

*1 C, H 分析値は実験の値参照.

*2 表3.2.1参照.

こうしてえた4種のカルボ=ウ4塩の nmr スペクトルは、図5.3.1 に示した。ただし Ia の nmr スペクトルはすでに図5.2.1 に示したので省略する。各シグナルの帰属は図中に示した通りで、それぞれの構造を支持した。(表5.3.2 にその結果をまとめてある)。なお、非環状体 XV の nmr スペクトルにみられる積分値の等しい2つの単線は、後述する構造の議論から、その CH₃-N のシグナルは、7員環の CH₃-N のシグナルよりも低磁場になつたはずではないことから、3.70 ppm のシグナルを CH₃-N に、2.85 ppm のシグナルを CH₃-S に帰属した。

5-3-2 ジメチルアミノ-アルキレンチオカルボ=ウ4イオンの構造と環の大きさとの関係

これらのカルボ=ウ4イオンの構造とその環の大きさとの関係を知るために、これらの紫外吸収スペクトルをとり、図5.3.2 に示した。そして、

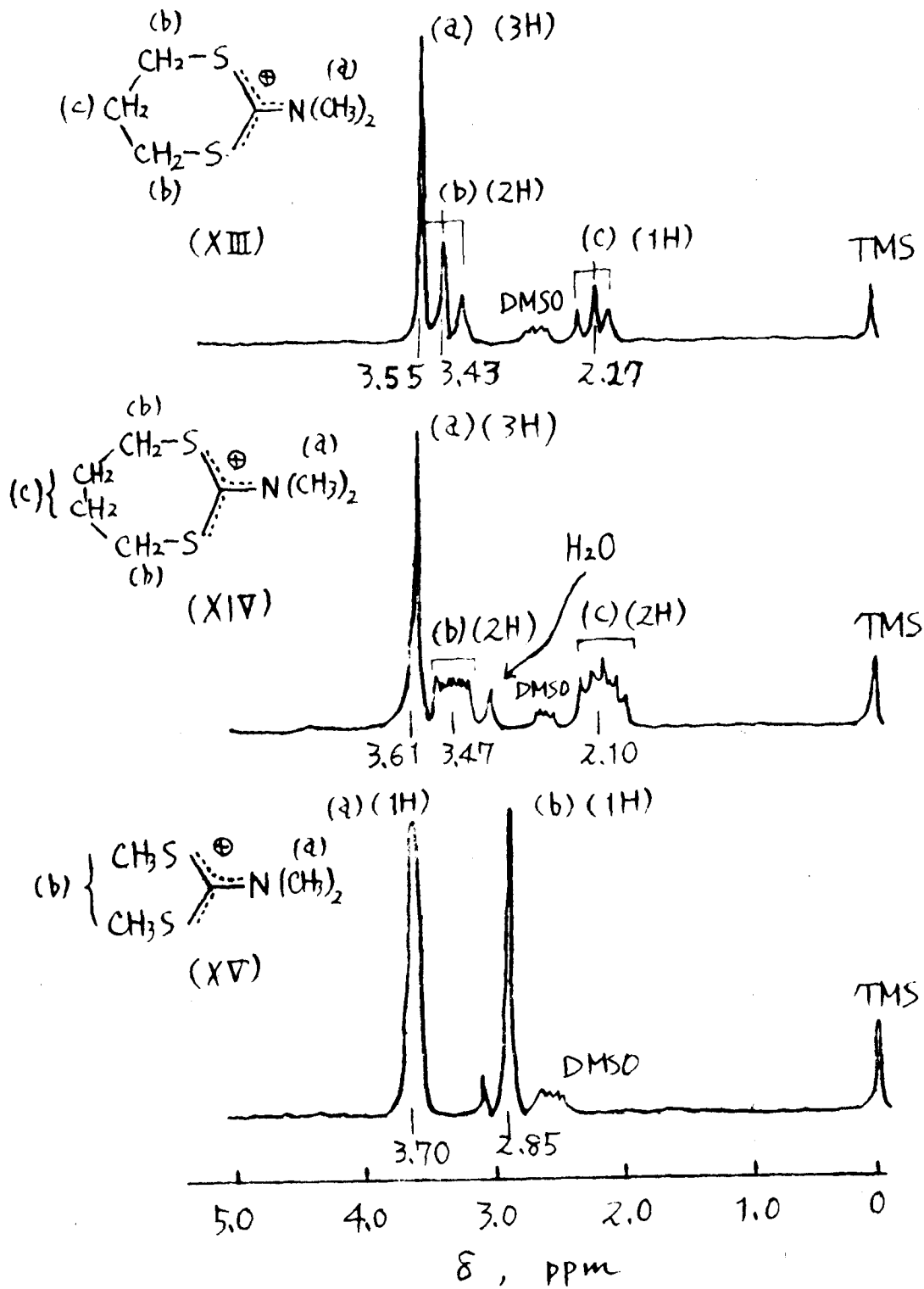


图 5.3.1 XIII, XIV, XV 的 NMR 谱 (溶剂: DMSO-d₆)

その結果を nmr スペクトルの結果と共に表 5.3.2 にまとめた。

表 5.3.2 カルボニウム塩のスペクトル

n	UV (H ₂ O)		nmr (DMSO-d ₆) ^{*2} , ppm			
	$\lambda_{max}, m\mu$	$\epsilon \times 10^{-4}$	-CH ₂ S-	CH ₃ -N	-CH ₂ <u>CH₂</u> CH ₂ -	
Ia	5	249	1.31	4.06 ^s	3.58 ^s	
XIII	6	262	1.40	3.43 ^{t*} ^{*3}	3.55 ^s	2.27 ^{t*} ^{*3}
XIV	7	275	0.70 ^{*1}	3.47 ^{m*} ^{*4}	3.61 ^s	2.10 ^{m*} ^{*4}
XV	∞	276	1.42 ^{*1}	2.85 ^{s*} ^{*5}	3.70 ^s	

*1 水に不安定のため、この値はあまり正確でない。

*2 多重度: s = 単一線 t = 三重線 m = 多重線

*3 J = 7.0 cps *4 多重線の中心の値 *5 CH₃-S のシグナル

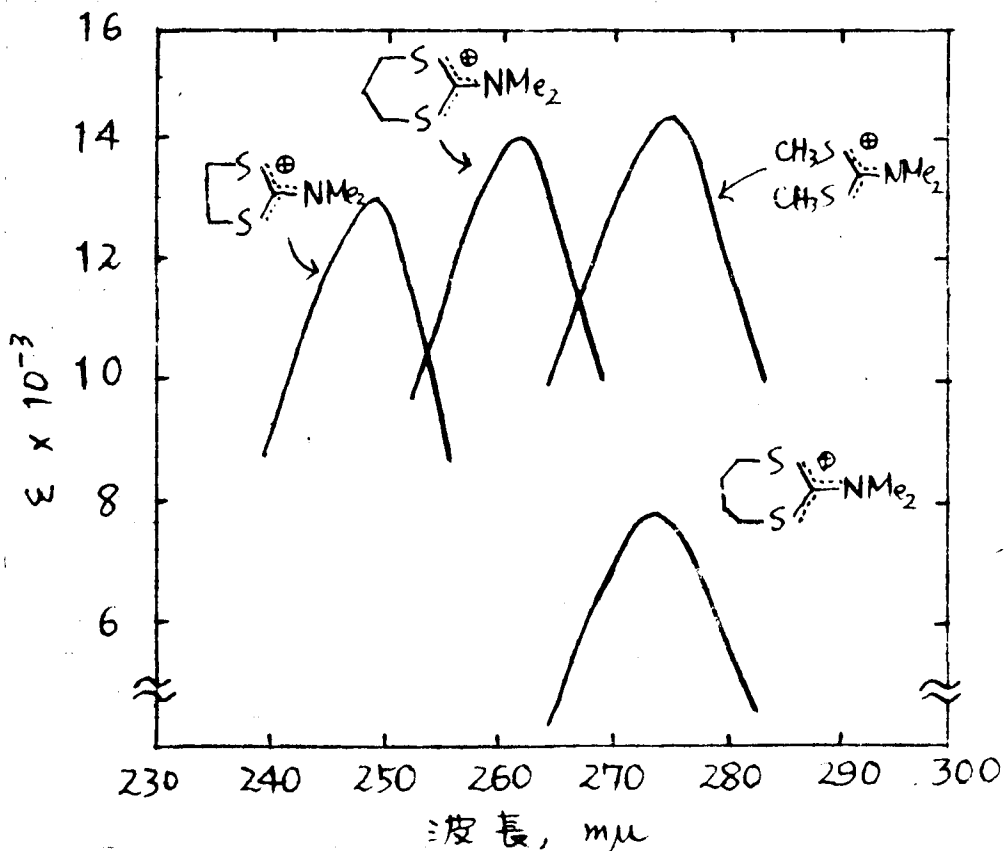
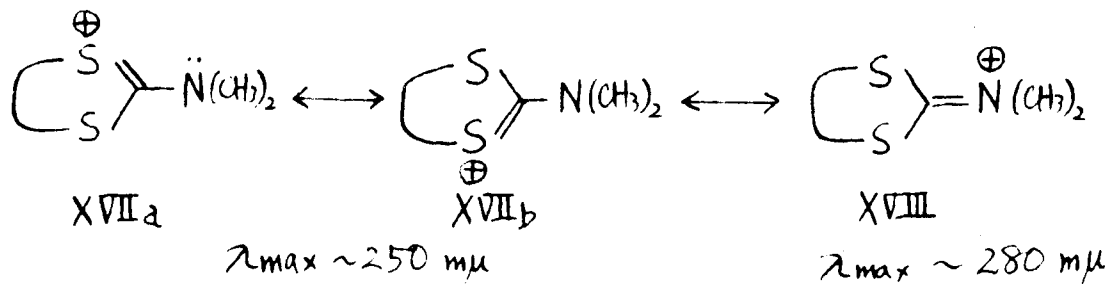


図 5.3.2 カルボニウム塩の紫外吸収スペクトル (溶媒: H₂O)

これらのカルボニウムイオンは次に示すような、スルホニウム構造 (XVII a, b) とイニモニウム構造 (XVIII) の2つの共鳴構造式が考えられる。

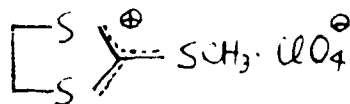


一方、紫外吸収スペクトルの λ_{\max} 値は次の順に高波長に移る：

$$n=5 < n=6 < n=7 \leq n=\infty$$

最も長波長にある非環状体 XV では、-M効果は $N > S$ であるから、イニモニウム構造 (XVIII) の寄与がより大きいといえる。またその λ_{\max} 値が最も短波長にある Ia では、XVIII の寄与は小さく、スルフォニウム構造 (XVII) の寄与が大きい、すなわち、共役には、 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 基が関与していることになる。次に述べる3つの事実から支持される。従って、スルフォニウム構造では、約 250 m μ に極大吸収を、イニモニウム構造では約 280 m μ に極大吸収を示すといえる。そして環の大きさの増大と共に、イニモニウム構造の寄与が増大してくるわけである。これが、次の3点より支持される。

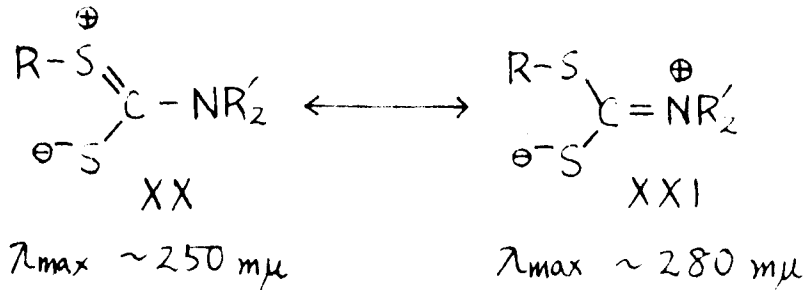
i) 5員環の Ia の $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を SCH_3 にかえた 2-メチルチオ-1,3-ジチオラニリウムイオン (XIX) も、Ia と同様に、250 m μ に極大吸収を示す。(XIX については後述)。もし、Ia の共役において、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ が関与しているならば、当然、Ia の λ_{\max} 値は XIX よりも長波長域になければならない。



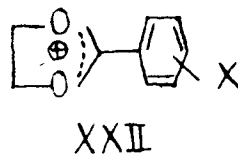
XIX

ii) これまで何度もかいたように、一般にジチオカルバメート類の紫外吸収スペクトルには、250 m μ 付近に S 共役 (構造 XX)、280 m μ 付近に N 共役 (構造 XXI) がみとめられる。これはそれぞれ上に示したスル

フオ=ウム構造 (XVII) とインモ=ウム構造 (XVIII) に対応する。そして、
 250 m μ に λ_{max} 値をもつカルボ=ウムイオン Ia は、S 共役、276
 m μ に λ_{max} 値をもつ XV はほとんど N 共役 であること、一致し、環の
 大きさの増大と共に、インモ=ウム構造の寄与が増大することを確認する。



iii) Ia において、2位の N(CH₃)₂ 基が共鳴にほとんど関与しないとい
 う現象は、その酸素ホモログであるス=置換フェニル-1,3-ジオキソラニ
 リウムイオン (XXII) についても認められている。すなわち、XXII の nmr
 スペクトル⁸¹⁾ および紫外吸収スペクトル⁸²⁾ の研究から、2位のフェニル基が
 共鳴に関与しないことがわかった。



これらを別の見方をしてみると、図 5.3.3 において、 θ は N 原子の p
 軌道のねじれの角度で、インモ=ウム構造では、 $\theta = 0^\circ$ 、N 原子が全く共役
 に関与しない場合は、 $\theta = 90^\circ$ である。Ia では環の影響で、N 原子が大

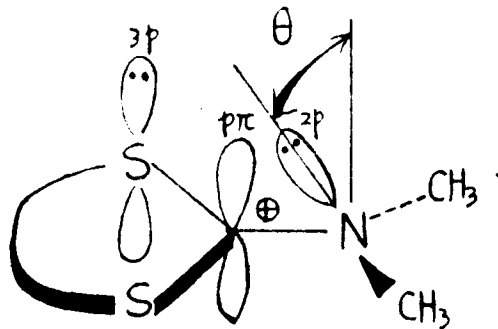


図 5.3.3 カルボ=ウムイオンの構造

加水分解生成物 XXIV は、 $n = 5, 6, \infty$ についても、合成的スケールで反応させ、単離して、その赤外吸収スペクトルで確認した。また生成物 XXVI を単離し、対応する標品との混融、赤外吸収スペクトルの比較により同定した。

反応速度の測定は、次のように行った。

$\ominus OH$ との反応は、一定 pH の緩衝溶液 (Clark-Lubs) 中、 $30^\circ C$ で行い、分光光度計を用いて、 λ_{max} のカルボニウム塩の λ_{max} の吸光度の減少より、次式に従って、擬一次反応速度定数 k_{obs} を求め、更にえられた k_{obs} を種々の $\ominus OH$ 濃度に対してプロットし、その直線を外挿して、水への擬一次反応速度定数 k_{H_2O} ($[\ominus OH] = 0$ における k_{obs}) を、その傾きより $\ominus OH$ との二次反応速度定数 k_a を求めた。

$$k_{obs} \cdot t = \ln \frac{[Carb]_0}{[Carb]_t}$$

$$k_{obs} [Carb] = (k_{H_2O} + k_a [\ominus OH]) [Carb]$$

$[Carb]_0, [Carb]_t$: 反応時間 0, t でのカルボニウム塩の濃度

$[\ominus OH]$: 緩衝溶液の $\ominus OH$ 濃度

環状カルボニウム塩の $k_{obs} \sim [\ominus OH]$ の関係を図 5.3.4 に示した。非環状体 XV は、分解速度が非常に速いので、より低い pH 域で測定し、

図 5.3.5 に示した。これよりえられた k_{H_2O}, k_a を表 5.3.3 にまとめた。

$\ominus SCSN(CH_3)_2$ との反応は、DMF 中、 $30^\circ C$ で等モル反応を行って、前章 4-2 で述べた方法でその速度を測定した。その二次反応速度プロットを図 5.3.6 に示し、えられた直線の勾配より、 $\ominus SCSN(CH_3)_2$ との二次反応速度定数 k_b を求め、表 5.3.3 にまとめた。

しかし、非環状体 XV では様子が異なり、図 5.3.7 に示すように、 $30^\circ C$ では反応時間 30 分迄に $\ominus SCSN(CH_3)_2$ の 68% が消費され、その後一定となる。

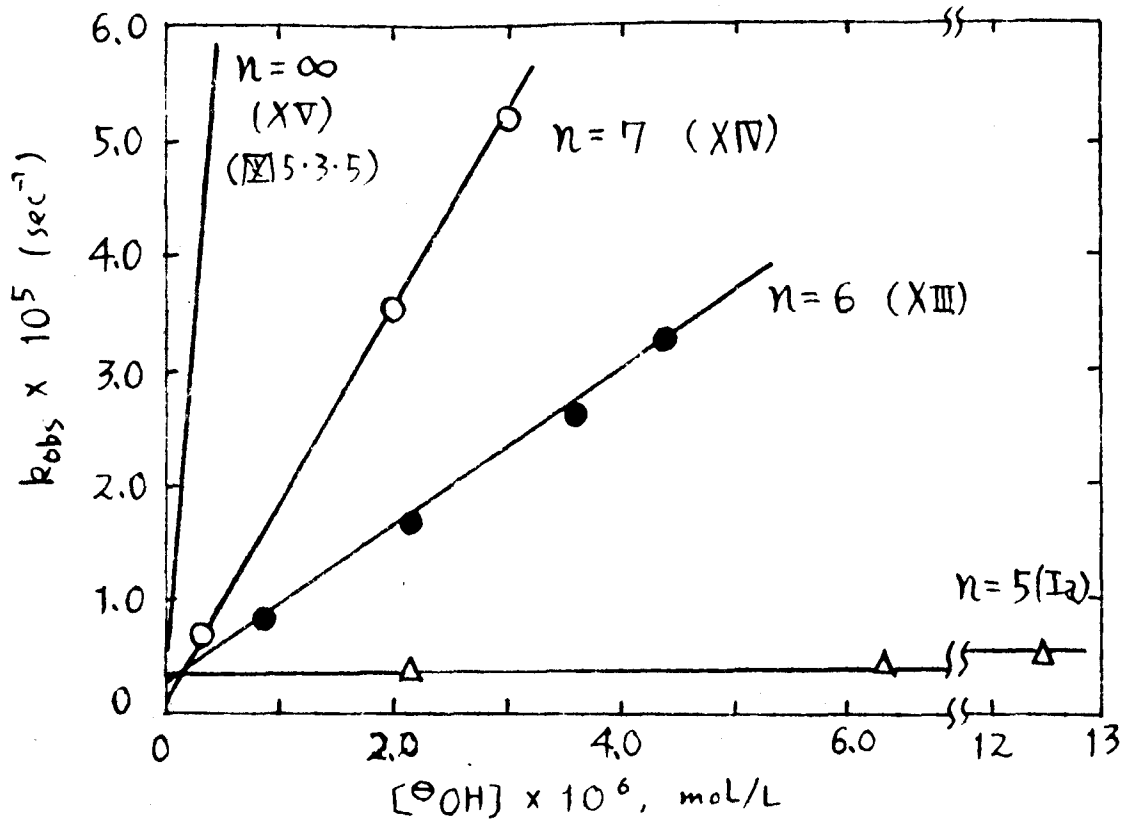


図 5.3.4 環状カルボニウム塩の加水分解 (30°C)

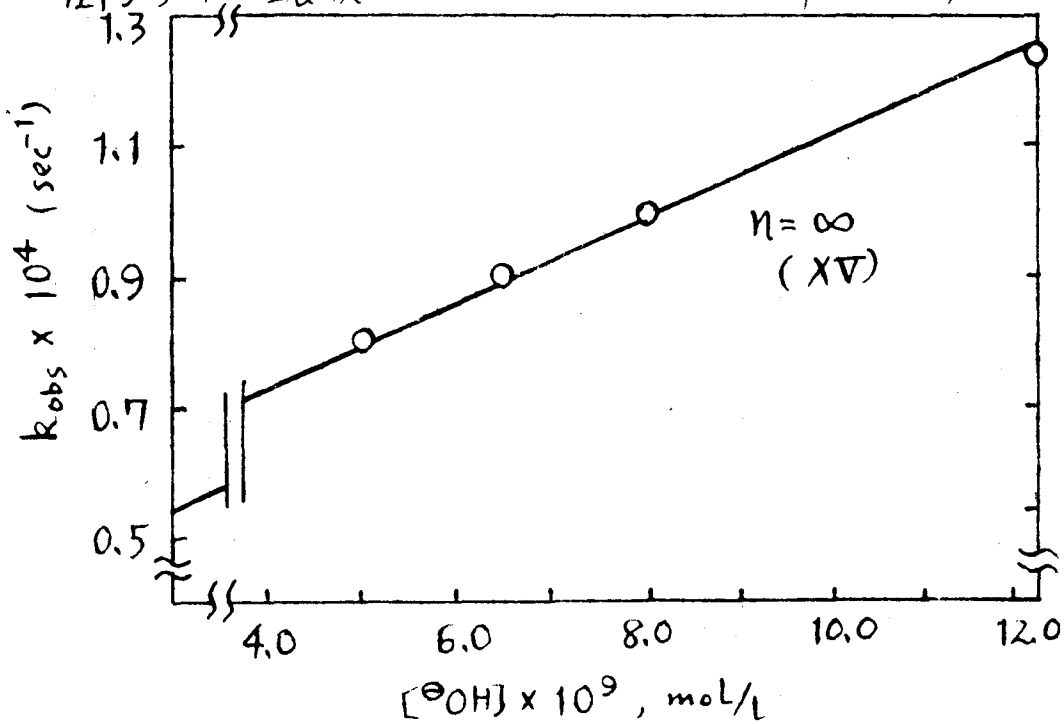


図 5.3.5 非環状カルボニウム塩の加水分解 (30°C)

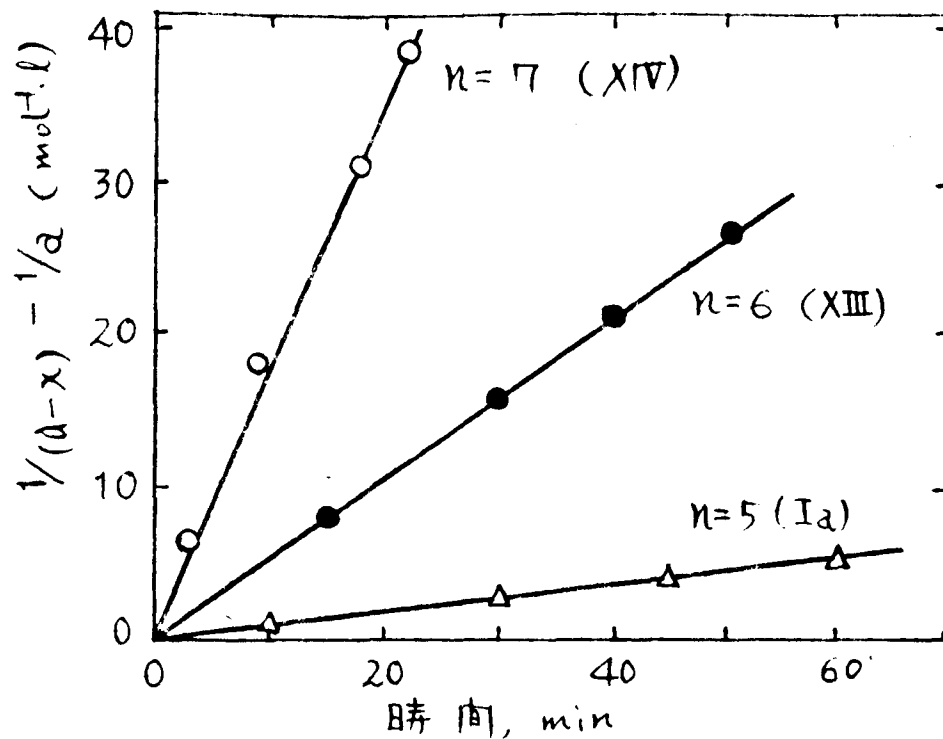


図5.3.6 環状カルボニウム塩と $\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ との反応 (30°C)

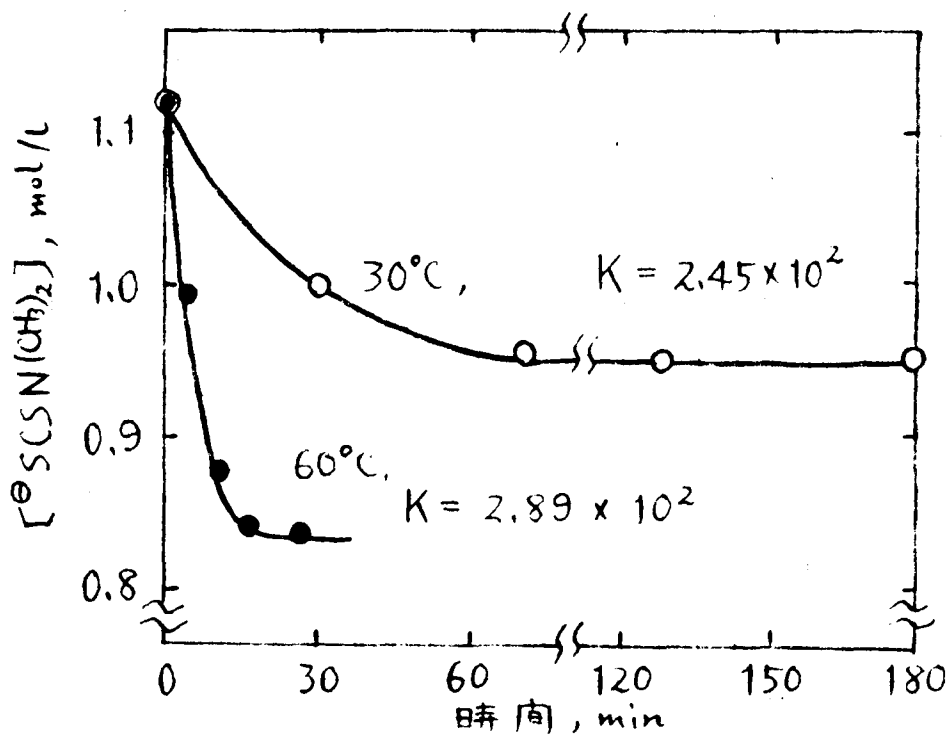
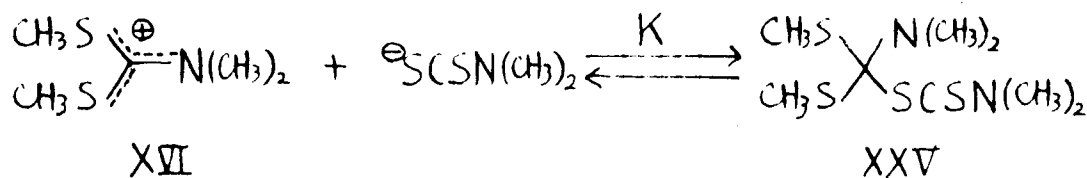


図5.3.7 非環状カルボニウム塩と $\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ との反応 (30°C)

これは反応様式Aによる次の平衡が成立するためである。従って、反応様式Bの反応はまわめて遅いと考えられる。



60°Cにおいても同じ挙動を示し、約10分で平衡に達する。30°Cおよび60°Cでの平衡定数Kはそれぞれ 2.45×10^2 , 2.89×10^2 と求められた。

表5.3.3

カルボニウム塩とOH⁻および⁻S(CSN(CH₃)₂)との反応速度定数(30°C)

n	反応様式A			反応様式B		
	$k_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^6$ (sec ⁻¹)	$k_2 \times 10^2$ (mol ⁻¹ ·l·sec ⁻¹)	k_2 (相対値)	$k_b \times 10^3$ (mol ⁻¹ ·l·sec ⁻¹)	k_b (相対値)	
Ia	5	3.5	5.1	1	1	
XII	6	1.0	760	150	8.5	6.5
XIV	7	0.5	1660	325	31.0	23.8
XV	∞	56	5.4×10^5	106,000	~0*	~0

* 本文参照

上表の結果より、以下にこれらのカルボニウムイオンの2つの反応性及びその環の大きさの影響を、その構造との関連から議論する。

反応様式A :

加水分解速度は、環の大きさの増大と共に次の順に大きくなる。

$$n = 5 < n = 6 < n = 7 \ll n = \infty$$

この事実は、先述した構造の議論から、カルボニウムイオンにおいて、その

exo-イニエニウム構造の寄与が大きくなる程、加水分解しやすいことを示す。反応様式Aの反応が, kinetically controlledであることを考えれば, $\ominus\text{OH}$ との反応では, カルボニウムイオンとその付加物 XXIII との相対的安定性が重要となる。しかしながら, 付加物 XXIII の安定性は簡単に論じられないけれども, この付加物 XXIII は次に非常に速い不可逆反応 (プロトン移動) によって, その安定性には環の大きさが無関係である安定な二次生成物 XXIV を与えることから, $\ominus\text{OH}$ との反応における環の大きさの影響を考えるときは, 結局カルボニウムイオンの安定性のみを考えればよいことになる。その結果, exo-イニエニウム構造の寄与によるカルボニウムイオンの不安定さとその $\ominus\text{OH}$ との反応速度とは平行関係が成立するはずである。表 5.3.3 の結果はこれと一致している。これをエネルギー的にみると, 図 5.3.8 において, この反応の活性化自由エネルギー ΔF_A^\ddagger よりも, カルボニウムイオンと付加物 XXIII との自由エネルギー差 ΔF_A がより重要となり,

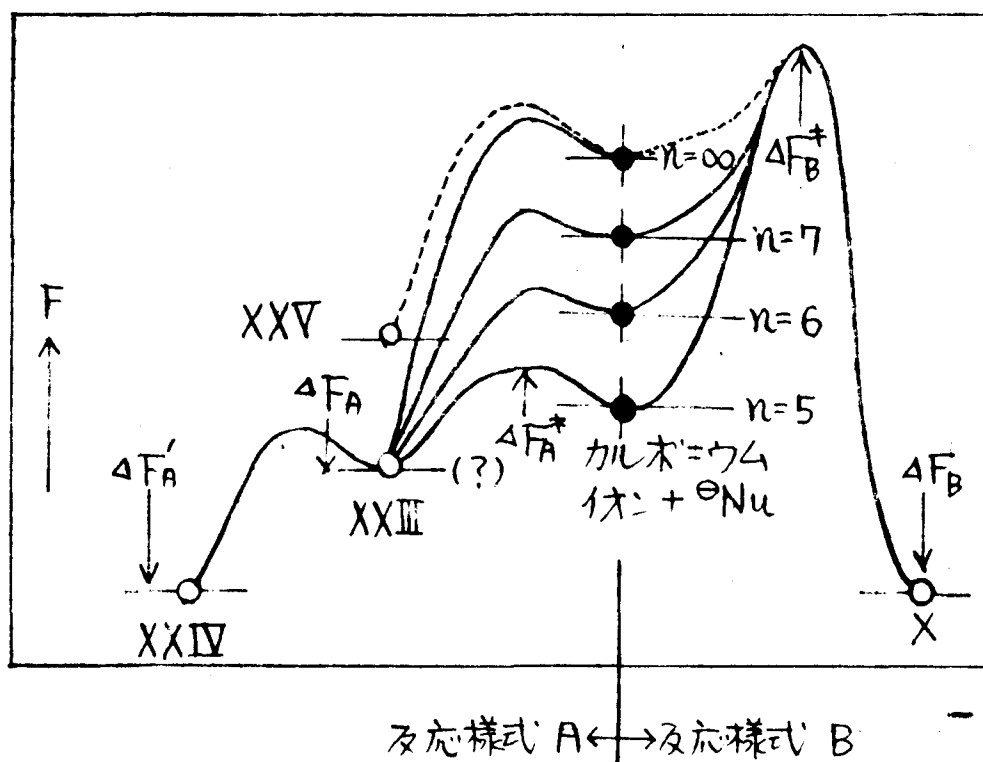


図 5.3.8. Schematic なエネルギープロファイル

従って、カルボニウムイオンの安定性は次の順に大きくなる結論できる。

$$n = \infty \ll n = 7 < n = 6 < n = 5$$

逆にいえば、カルボニウムイオンの加水分解速度を測定する=とにより、そのカルボニウムイオンの安定性が評価できるわけである。

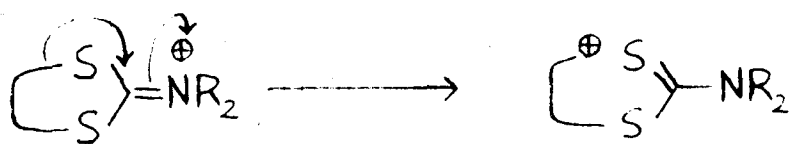
また非環状体 XV では、他の環状カルボニウムイオンではおぼつかない反応様式 B で反応した求核剤 $\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ との反応においても、付加物 XXV となり、反応様式 A に従う。このことは、XV が非常に高いエネルギーレベルにある (不安定) ことからうなずける。(図 5.3.8 の実線)。

反応様式 B:

$\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ との反応速度は次の順に大きくなっている。

$$n = 5 < n = 6 < n = 7$$

この順序は、加水分解速度の順序と同じである。表 5.3.1 に示したように相当するジフロロアルカンと $\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ との等モル反応における副生成物 XVI の収率の順序とも一致している。このように、環の大きさの増大と共に、4位の sp^3 炭素の反応性も大きくなることは、やはりそのカルボニウムイオンにおける exo -イニモウム構造の寄与の増大によると考えられる。すなわち、不安定な $\text{exo} \text{ } \text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}} \text{ } \text{NR}_2$ 構造が、次のように電子移動して環開裂の driving force が生じるものと考えられる。



これをエネルギー的に考察すれば、(図 5.3.8)、反応様式 A についても、たとえように、環の安定性は、 $n = 5 > 6 > 7$ である。一方、反応様式 B の反応は、thermodynamically controlled であるから、その活性化自由エネルギー ΔF_B^\ddagger が重要となり、しかも遷移状態のエネルギーレベルは、この反応が環開裂反応であることから、基底状態のそれより、環の大きさの影響はあまり受けず、従って、反応速度は環の安定性とは逆の平行関係と

なり、 ΔF_B^\ddagger は次の順に小さくなる。

$$n=5 > n=6 > n=7$$

結局、 $n=6, 7$ のカルボニウムイオンは、 $n=5$ のそれより、energy-rich なカルボニウムイオンであるといえる。

5-4 ジメチルアミノベース (メチルチオ) カルボニウム塩の Ambident 性とその合成反応への応用

前節で述べたように、非環状体ジメチルアミノベース (メチルチオ) カルボニウム塩 (XV) の反応性は、他の環状体のそれらに較べて、特異的であった。そこで、本節では、カルボニウム塩 XV をとりあげ、その種々の求核剤との反応を検討することにした。

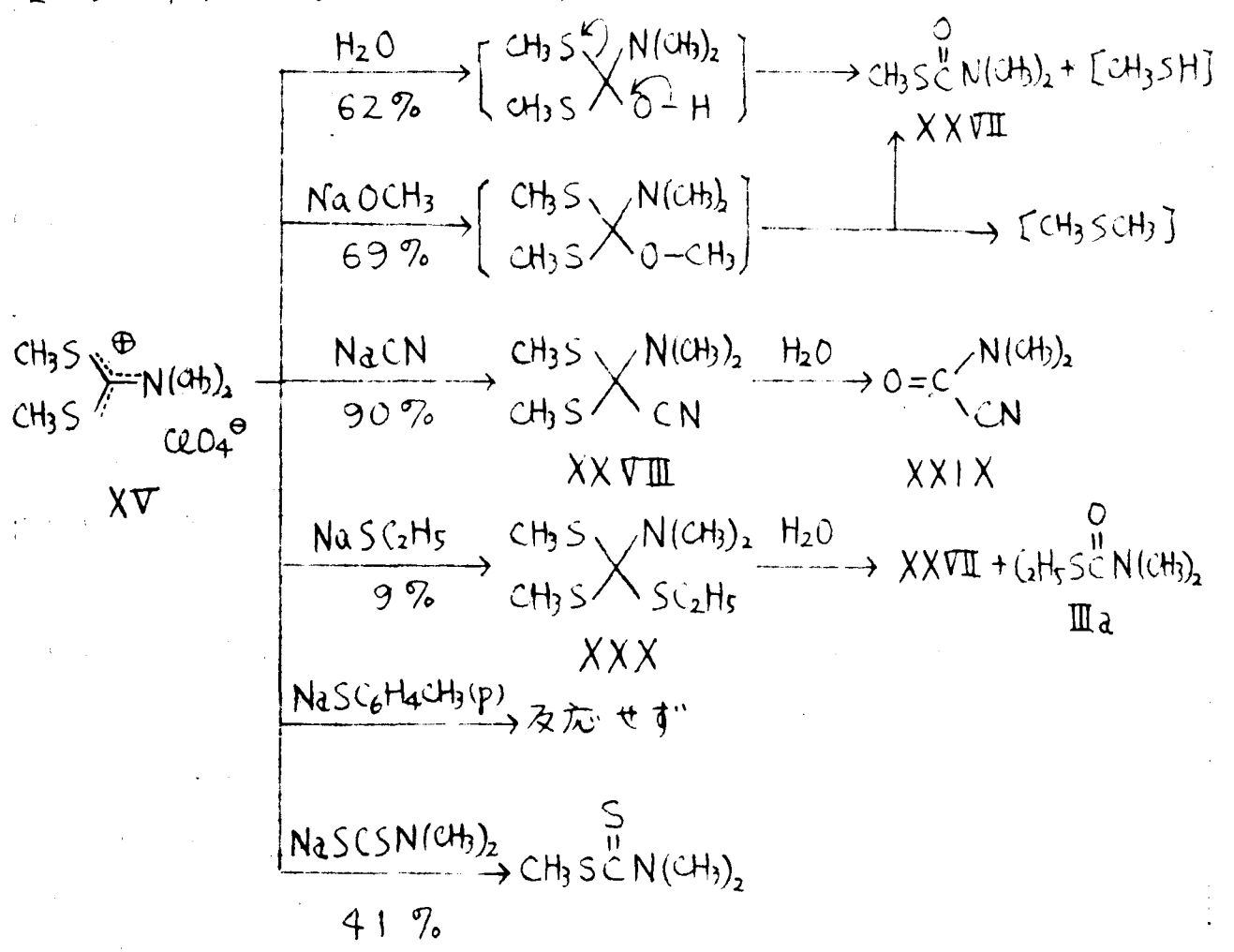
前節では、或る一定の求核剤を種々のカルボニウム塩と反応させることにより、カルボニウムイオンの構造とその反応性 (反応速度) との関係が問題にしたのに対して、本節では、種々の求核剤が、カルボニウムイオンの構造によって、その反応の方向 (つまり反応が中心炭素か、S 原子に直結した sp^3 炭素かという点) が如何に支配されるかを第 1 に取りあずる。このために、カルボニウム塩 XV と求核剤との反応を、5-2 で述べた 5 員環の 2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニウム塩 (Ia) と求核剤との反応および本研究の口頭発表後、Tucker, Root⁸³⁾ によって報告された XV のイオウホモログであるトリメチルチオカルボニウム塩 (XXVI) と求核剤との反応と比較、考察する。

次に、第 2 の問題は、カルボニウム塩 XV の合成反応への応用である。というのは、XV がその中心炭素上で求核剤と反応したとき、もし求核剤に活性水素をもっていれば、容易に脱メチルチオカプトタンを伴って、比較的他の方法では得難く、しかもその反応性には興味をもてる ケーニ- N, S-アセタール型 $(\begin{smallmatrix} RS \\ R_2N \end{smallmatrix})C=$) の構造をもった化合物が得られることが期待できる

からである。このような観点から、XVと活性メチレン化合物、種々のアミン類およびエナミンとの反応を試みた。

5-4-1 ジメチルアミノ-β,γ-ビス(メチルチオ)カルボニウムイオン
 =オン性求核剤との反応とその ambident 性
 他のカルボニウム塩との比較

カルボニウム塩 XV と酸素求核剤 ($\ominus\text{OH}$, $\ominus\text{OC}_2\text{H}_5$), イオン性求核剤 ($\ominus\text{SC}_2\text{H}_5$, $\ominus\text{SAr}$, $\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$) およびアミンイオンとの反応を行い、生成物を単離・確認した。結果を収率、反応経路と共に下にまとめた。ここで、[] は単離しきれない化合物を示す。



生成物の確認は次のように行った:

化合物 XXVII: bp $90 \sim 92^\circ\text{C} / 32 \text{ mmHg}$ (文献値⁸⁴⁾ $115 \sim 116^\circ\text{C} / 89 \text{ mmHg}$), $n_D^{21} 1.4964$ (文献値 $n_D^{20} 1.4932$). このものの赤外吸収スペクトルには, 1650 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収がみられ, 別途合成した標品と一致した.

化合物 XXIX: 付加物 XXVIII はうまく単離できなかったが, 加水分解して, XXIX として単離した. bp $39 \sim 41^\circ\text{C} / 1 \text{ mmHg}$ (文献値⁸⁵⁾ $202 \sim 203^\circ\text{C}$), $n_D^{21} 1.4873$. このものの赤外吸収スペクトルには, 2270 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=N}}$, 1670 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収がみしめられた.

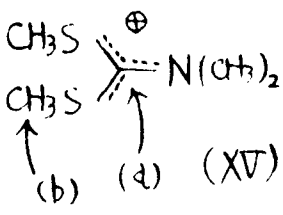
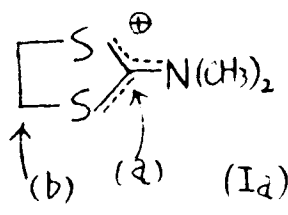
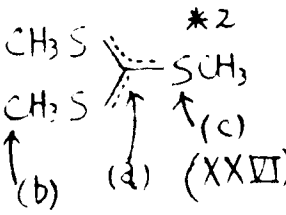
化合物 XXX: 非常に加水分解しやすいもの. 一応赤外吸収スペクトルには $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収のない部分が単離できた. この nmr スペクトルには, CH_3S , CH_2N , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ にもとづく各シグナルが認められた. 加水分解すると S-メチル及び S-エチルチオールカルバメート (XXVII と IIIa) の混合物がえられ, 赤外吸収・nmr 両スペクトルで確認した.

以上の結果を, 他のカルボニウム塩の結果とともに, 表 5.4.1 にまとめた. 空欄はまだその結果が報告されていないことを示す.

表 5.4.1 より次の諸点が明らかとなる:

まず, XV と Ia を比較すると, イオウ求核剤以外では同じ方向に反応が進んでいる. たゞ, Ia では比較的容易に反応 (b) が反応したイオウ求核剤は, XV に対しては反応 (b) が反応していない. 最も polarizable な求核剤 $\ominus\text{SCSNMe}_2$ で, かつうしろ反応 (b) が反応した生成物を与え, この両者の親電子的反応性の差異は顕著に認められた. XV は, Ia にくらべて, 反応 (b) での反応性は乏しく, 従って, 求核剤に対する選択性も劣っている. このことは, 図 5.2.4 および図 5.3.8 からみて, XV が Ia よりも, energy-rich なカルボニウムイオンであることを示し, XV ではイオウ求核剤でも kinetically controlled product を与えることが容易に

表5.4.1 種々のカルボニウムイオンの Ambident 性の比較

求核剤 ($\ominus Nu$)	求核剤 (Nu) との反応臭 ^{*1}		
	 (XV)	 (Ia)	 (XXIV)
$\ominus OH, \ominus OR$	(a)	(a)	(a)
$\ominus CN$	(a)	(a)	(b) ^{*4}
$\ominus CH(COOC_2H_5)_2$	(a) ^{*3}		(a) ^{*5}
$\ominus SR$	(a) (収率低)	(b) (収率中)	(b)
$\ominus SAR$	反応せず	(b) (収率高)	
$\ominus SCSNR_2$	(a) 及 (b) ^{*6}	(b) (収率高)	
$RNH_2, ArNH_2$	(a) ^{*3}	(a)	
$NEt_3, \text{トリジン}$		(b) ^{*7}	(b)
PPH_3			(c)

*1 反応臭 (a) での反応は、5-2 での述べた反応様式 A に、反応臭 (b) での反応は、反応様式 B に対応する。反応臭 (c) については本文参照

*2 Tucker, Root の結果 (1967; 文献 83 参照)

*3 後述 (本文参照)

*4 生成物中には、反応臭 (b) で反応して生成する $CH_3SCSSCH_3$ はみとめられず、他の生成物も混入している。

*5 Gompper, Schaefer の結果 (1967; 文献 86 参照)

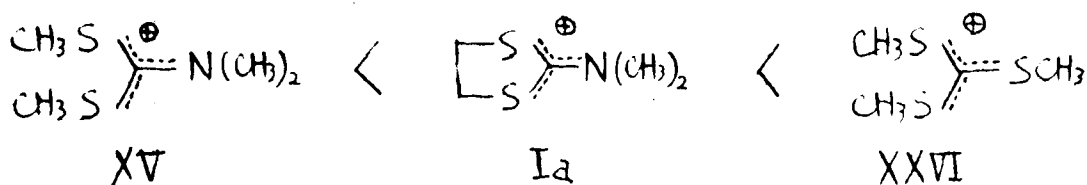
*6 合成的スケールでは、(b) で反応して生成する $CH_3SCSN(CH_3)_2$ がえす中だが、kinetics のスケールでは、(a) で反応したことは、すでに 5-3 で述べた通りである。

*7 脱離反応が起こる (5-2 参照)。

理解できる。

一方、XVとXXVIの結果を比較すると、少なくとも $\ominus\text{CN}$ に対しては、両者に差異が認められる。すなわち、XVでも、それより安定なIaでも、 $\ominus\text{CN}$ は反応実(a)で反応しているのに対して、XXVIでは反応実(b)で反応している。XXVIは、他のIa, XVよりも、より安定で、 $\ominus\text{CN}$ でも、thermodynamically stable product を与えるわけである。このことは、前述したように、XVと $\ominus\text{OH}$ との反応は極めて速いものに対し、XXVIの場合は非常に遅いという事実と一致している。更に、これらの結果より、XXVIはIaでも反応実(b)で反応した $\ominus\text{SAr}$, $\ominus\text{SCSNR}_2$ 等は当然反応実(b)で容易に反応することが予測できる。

以上の考察より、これらの種のカルボニウムイオンの安定性は次の順に大きくなる。



従って、種々の求核剤に対して、XVはkinetically controlled product をより多く与え、XXVIはthermodynamically stable product をより多く与える結果となる。

なお、Tuckerら⁸³⁾は、 PPh_3 がXXVIと反応実(c)で反応して、ビス(メチルチオ)カルベンの生成を報告しているが、 PPh_3 のようなスルホニウムイオンと反応しやすい求核剤を用いれば、XVからも、これまで強固に研究されていないメチルチオ-ジメチルアミノカルベンが生成する可能性が期待され、今後に残された面白い問題である。

5-4-2 活性メチレン化合物との反応

カルボニウム塩XVと活性メチレン化合物のナトリウムエノラートを、ジオキサン中、 80°C で2時間反応させると、次に示すような付加物XXVII

を経て、脱メチルメルカプトタンを伴って、ケテン-N,S-アセタール類 (XXVIII) がえられた。XXVIII の収率、物理的性質および元素分析結果を表 5.4.2 にまとめた。

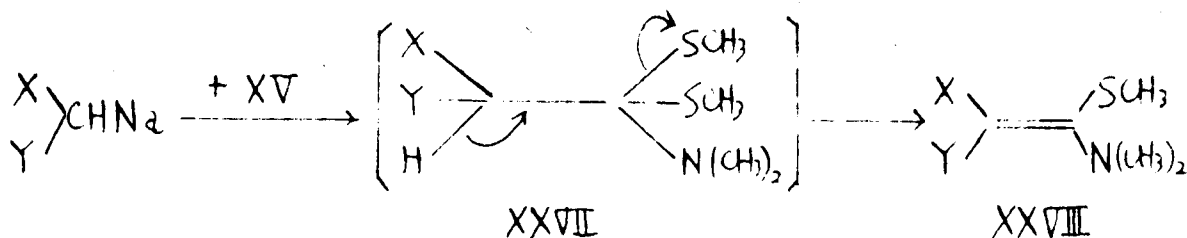


表 5.4.2

ケテン-N,S-アセタール (XXVIII)

	X	Y	収率 (%)	沸点 °C (mmHg)	融点 °C	N, % ^{*1}	
						Found	Calcd
XXVIII a	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	52	139~141(0.4)	—	4.99	5.36
" b ^{*2}	COOC ₂ H ₅	COCH ₃	28	144~146(0.4)	62~65	6.10	6.06
" c ^{*2}	COOC ₂ H ₅	CN	68	160~162(0.4)	92~93	12.95	13.08
" d	COCH ₃	COCH ₃	41	150~152(0.4)	固体 ^{*3}	6.75	6.96
" e	CN	CN	62	—	76~77	24.86	25.14

*1 C, H 分析値は実験部参照

*2 立体配置は不明 (これに關しては本文中で後述)。

*3 非常に吸湿性。

XXVIII a, b, c の各 nmr スペクトルは図 5.4.1 に示し、その構造を確認した。みとめられたシグナルの帰属を表 5.4.3 にまとめた。

一方、これらの赤外吸収スペクトルには、すべて 1525 ~ 1545 cm⁻¹ に ν_{C=O} 吸収がみとめられ、ν_{C=C} 吸収は、XXVIII a において、"肩" としてみとめられた以外は観察されなかった。また、例えば"図 5.4.2 に示したように、XXVIII a の ν_{C=O} 吸収は、マロニ酸ジエチルのそれよりも大きく短波数に

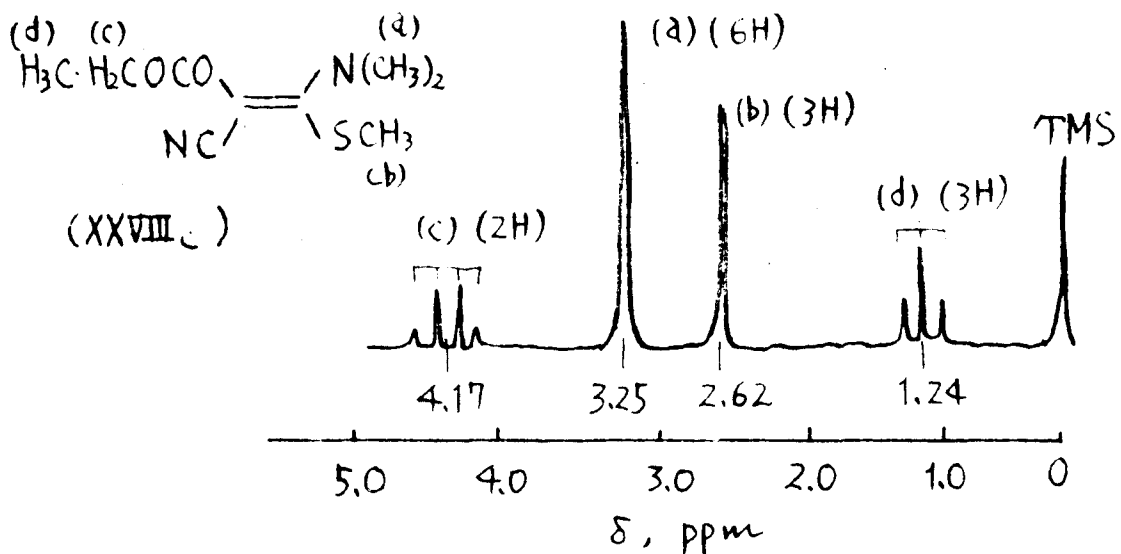
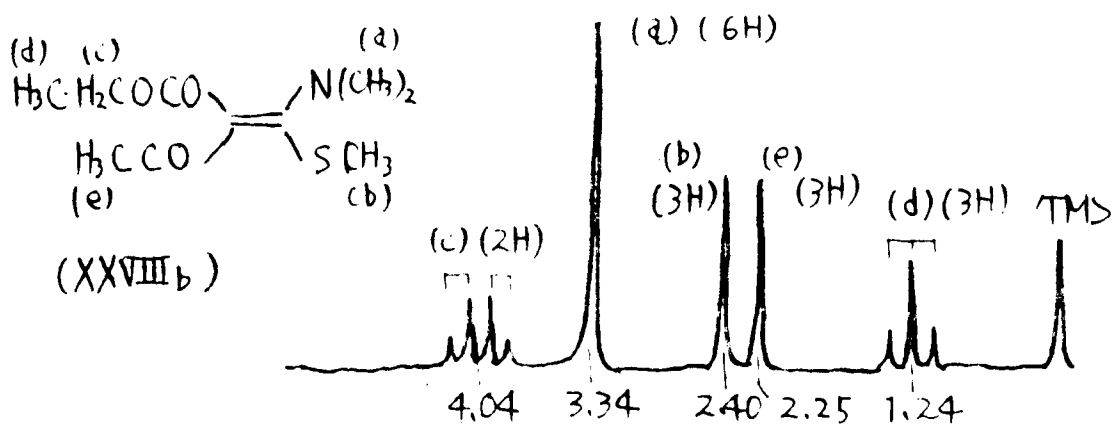
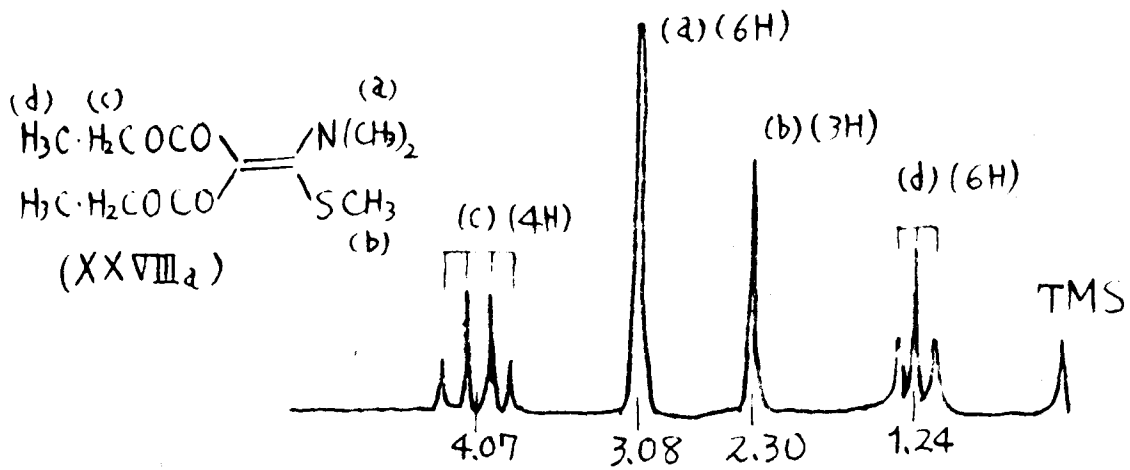


图 5.4.1 XXVIII_a, b, c 的 NMR 谱图 (1)

(溶剂: XXVIII_a, b CCl_4 ; XXVIII_c CDCl_3)

移動している。このように XXVIII の $\nu_{C=O}$ 又は $\nu_{C=N}$ 吸収の短波数への移動はオベズにみられ、移動した波数を $\Delta\nu$ として表 5.4.3 に示した。

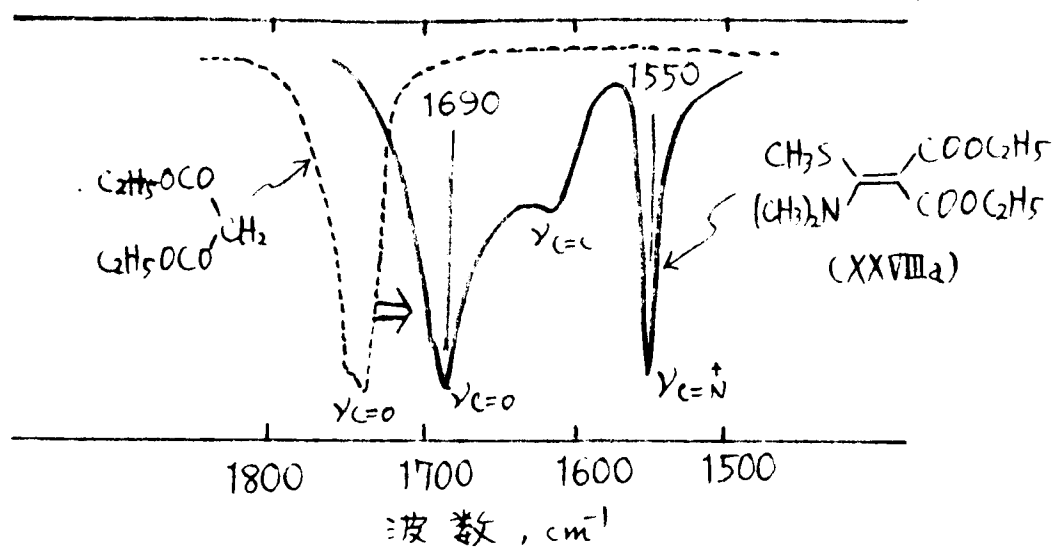


図 5.4.2 マロニ酸二エチルと XXVIIIa の赤外吸収スペクトル (ともに液膜)

表 5.4.3 ケテン-N,S-アセタール系スペクトル結果

	赤外吸収スペクトル, cm^{-1}			NMR スペクトル (室温), ppm				
	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=O}, \nu_{C=N}^{*3}$	$\Delta\nu^{*4}$	溶媒	$\text{CH}_3\text{-S}$	$\text{CH}_3\text{-N}$	CH_2CH_3	CH_2CH_3
XXVIIIa	1550	1690	40	CCl_4	2.30 ^S	3.08 ^S	1.24 ^{t*1}	4.07 ^{q*1}
" b	1532	1665	80	CCl_4	2.40 ^S	3.34 ^S	1.24 ^{t*1}	4.04 ^{q*1}
		1575	145				2.25 ^{S*2}	
" c	1545	1670	70	CDCl_3	2.62 ^S	3.25 ^S	1.24 ^{t*1}	4.17 ^{q*1}
		2210	~90					
" d	1825	1575	135					
" e	1545	2220						

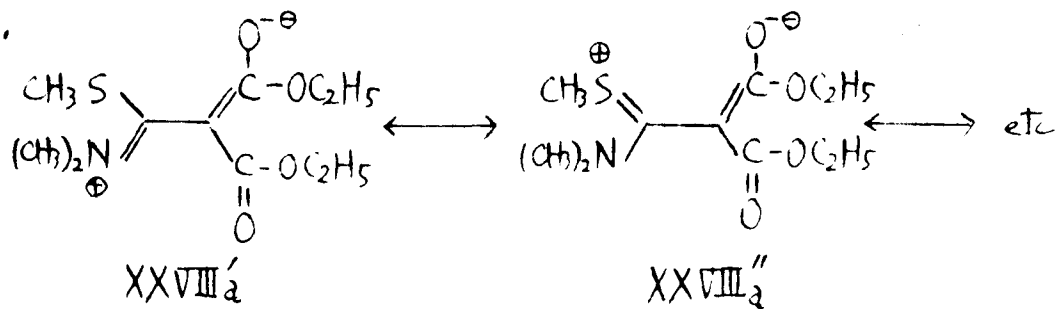
* 1 $J = 8.0 \text{ cps}$

* 2 CH_3CO の三重線

* 3 $1575 \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ が $\nu_{C=O}$, $2210 \sim 2220 \text{ cm}^{-1}$ が $\nu_{C=N}$

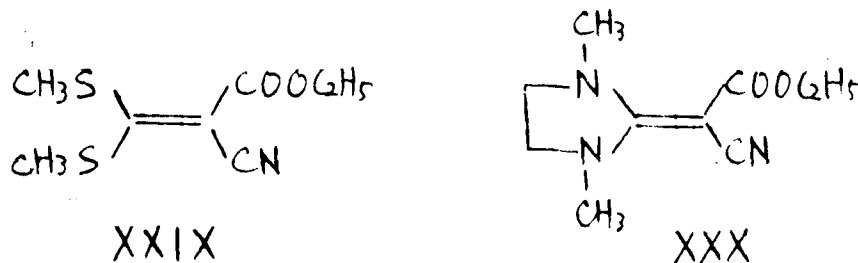
* 4 短波数に移動した波数 (本文参照)

以上示したような $\nu_{C=O}$ 又は $\nu_{C=N}$ 吸収の短波数移動は、例えば、XXVIII_a において、次のような XXVIII'_a や XXVIII''_a など極性共鳴構造式の大きな寄与を示唆する。



このことは、NMRスペクトルにおいて、 CH_3-S , CH_3-N の各シグナルが一般のこれらのシグナルにくらべて*、かなり低磁場に観測されていることから支持される。一方、非対称な XXVIII_{b,c} の NMRスペクトルにおいて、 CH_3-N , CH_3-S の各シグナルが共に単一線として観測されることは、これらが cis, trans 体の混合物でないことを示す。しかしながら、この場合、立体的に規制をうけて、一方のみが生成することは考えられないことから、これらも、XXVIII'_a, XXVIII''_a に対応する極性共鳴構造の大きな寄与によって、炭素-炭素二重結合間において、異常に容易な内部回転が起きていることを推定できる。このような意味から、γ-テニ-N,S-アセタール XXVIII は構造化学的に興味ある化合物である。

ごく最近、Isaksson, Sandström (87) は、γ-テニアルカポタール (XXIX) およびα-γ-テニアル (XXX) において、その NMRスペクトルの研究から、炭素-炭素二重結合間の内部回転が起きていることを報告している。

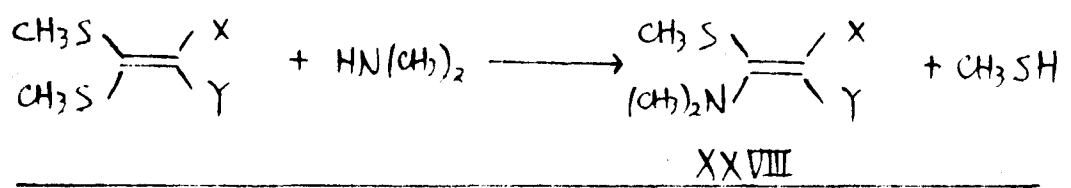


例えば、XXIX の室温での NMRスペクトルでは、 CH_3-S のシグナルは単一線として観測されるが、0°C では、二重線として観測され、その内部回転の

* 例えは、アミン類での CH_3-N のシグナルは、一般に 2.2 ppm 付近にある。
 “核磁気共鳴 - その有機化学への応用 -” L.M. Jackman 著 (清水博訳), 化学同人, pp. 84 (1959).

自由エネルギー (ΔG^\ddagger) は, 24.6 kcal/mol と求められた。著者らがここで合成したケテン-N,S-アセタール XXVIIIc は, 丁度 XXIX と XXX の中間に位置し, これらと同様に, 低温での nmr スペクトルでは, $\text{CH}_3\text{-S}$, $\text{CH}_3\text{-N}$ のシグナルはスプリットするニヒか期待される。この点に関しては, 目下検討中である。*

* J. Sandström の最近の私信 (1967年12月) によれば, 彼等は, ケテンニルカポタール (XXIX) とアミンヒの反応より, ケテン-N,S-アセタール (XXVIII) を合成している。そして, これらの nmr スペクトルによるその内部回転を研究し, 著者の予想通り, 次の結果をえている。

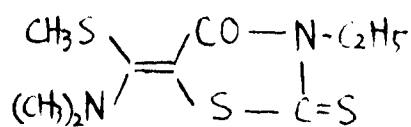


	X	Y	T_c (°C)**	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
XXVIIIc	COOCH ₃	CN	-67.5	10.4
" d	CN	CN	-60	11.4

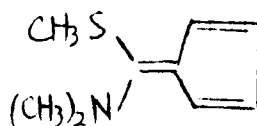
** Coalescence temperature (シグナルがスプリットしはじめる温度)

(Sven. Kim. Tids., 印刷中)

なお, 以前 Rintelén⁸⁰⁾ は, カルボニウムイオン XV のメチル硫酸塩 (XVa) を単離するニヒなく, 3-エチルロータニヒヒロリジニ中, トリエチルアミンを触媒として反応させて, ケテン-N,S-アセタール XXXI をえているし, 本研究の途中, Hartke⁸⁸⁾ は, XVa とシクロペンタジエニルナトリウムを反応させて, フルベニ XXXII をえたニヒを報告した。



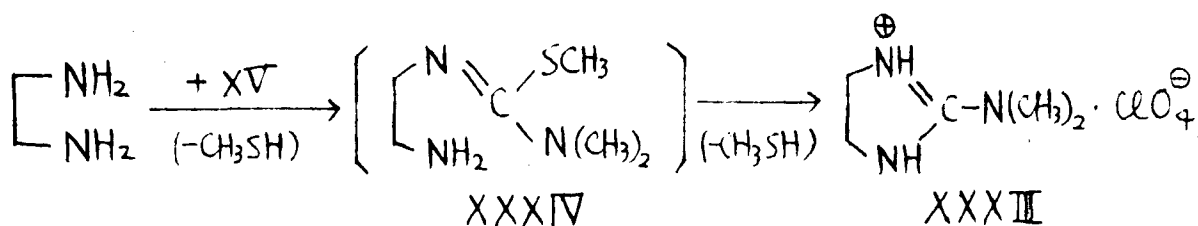
XXXI



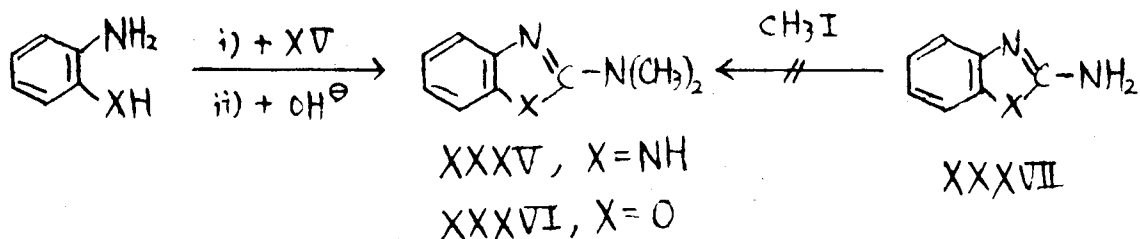
XXXII

5-4-3 種々のアミン類との反応

カルボ=ウム塩 XV とエチレンジアミンを無水エタノール中、50°C で反応させると、2-ジメチルアミノイミダゾリウム塩 (XXXIII) が、56% の収率でえられた。この反応は次式で示すように、3-アミノ基と XV から脱メルカプタンにて、中間体イソチアウロ=ウム塩 XXXIV が生成し、これが更に隣りのアミノ基と反応して、脱メルカプタンを伴って、イミダゾリウム塩 XXXIII を与えるものと考えられる。



同様に、カルボ=ウム塩 XV と O-フェニレンジアミン又は O-アミノフェニールを反応させ、アルカリ処理すると、それぞれ 90% 及び 78% の収率で、2-ジメチルアミノベンツイミダゾール (XXXV) 又は 2-ジメチルアミノベンツオキサゾール (XXXVI) をえた。



これらの生成物の構造は、赤外吸収スペクトル、元素分析から支持される。一般的にいうと、容易に合成できる 2-アミノ誘導体 XXXVII は、その環の

イミノ窒素が塩基性をもつために、そのアミノ基はアルキル化されない。ところが、本反応を用いねば、2位にジアルキルアミノ基をもつこれらの異節環が容易にえられる点で、本反応は合成化学的意味をもつ。

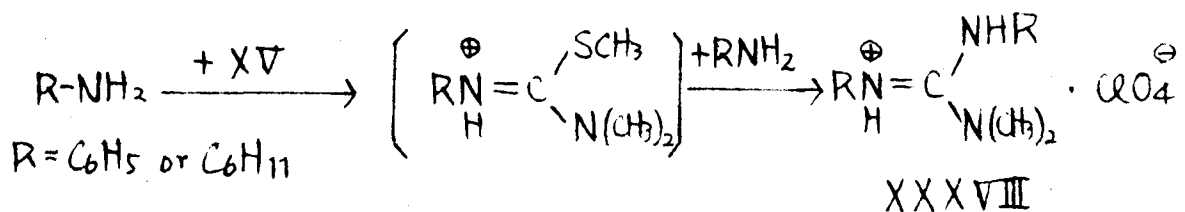
最近、Eilingsfeld⁸⁹⁾は、2-ジメチルアミノベンゾイミダゾール(XXXV)を、N,N-ジメチル-1,2-メチルカルボニルエチルメルカプト-ホルムアミドクロリドとO-フェニレンジアミンから、57%の収率でえたと報告している。

以上の結果を、元素分析結果と共に表5.4.3に示した。

表5.4.3

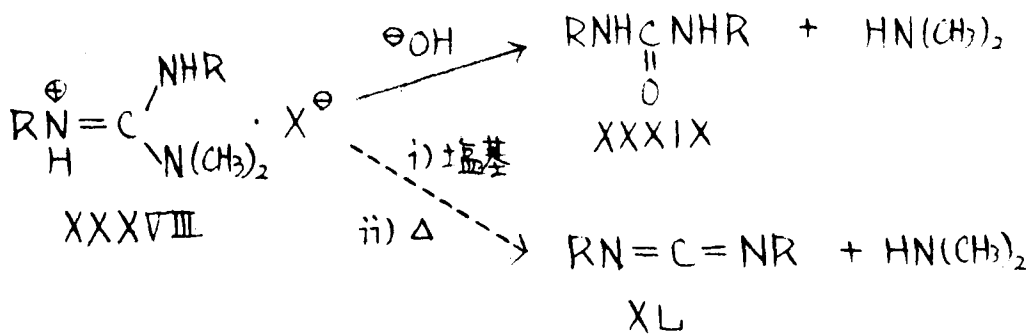
生成物	収率 (%)	融点 (°C)	C, %		H, %		N, %	
			Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found
XXXIII	56	159~160	28.10	28.10	5.62	5.77	19.67	19.38
XXXV	90	297~301	(文献値 301°C)					
XXXVI	78	83~85	66.65	66.86	6.22	6.08	17.27	16.79

更に、カルボニウム塩 XV と2モルの一級アミン (ア=リンおよびシクロヘキシルアミン) を反応させると、上式と同様に、次のように4置換グアニジウム塩 XXXVIII が生成する。



ア=リン、シクロヘキシルアミンにも、その過塩素酸塩 XXXVIII は粘稠な液体であったが、そのテトラフェニルホレートは固体として単離できた。このグアニジウム塩をアルカリ水で処理すると、脱ジメチルアミンを伴って、相当する2置換尿素 XXXIX を与える。一方古く、Weith⁹⁰⁾ は、sym-

トリフェニルグアニジンの熱分解により、ジフェニルカルボジイミドの生成するニヒを報告している。そこで本反応も、次式の実線を示したように、XXXVIIIを適当な塩基で遊離のグアニジンとし、これを熱分解すると、脱ジメチルアミンと共に、相当するカルボジイミド XL を生成するニヒが期待できる。このように、アミンから相当するカルボジイミドが容易に収率よくえられれば、本反応も合成化学的に興味がある。著者は、現在のところ、 $t\text{-BuOK}$ と処理するニヒによって、スペクトル的にカルボジイミドの生成を認められているが、詳しくは目下検討中である。

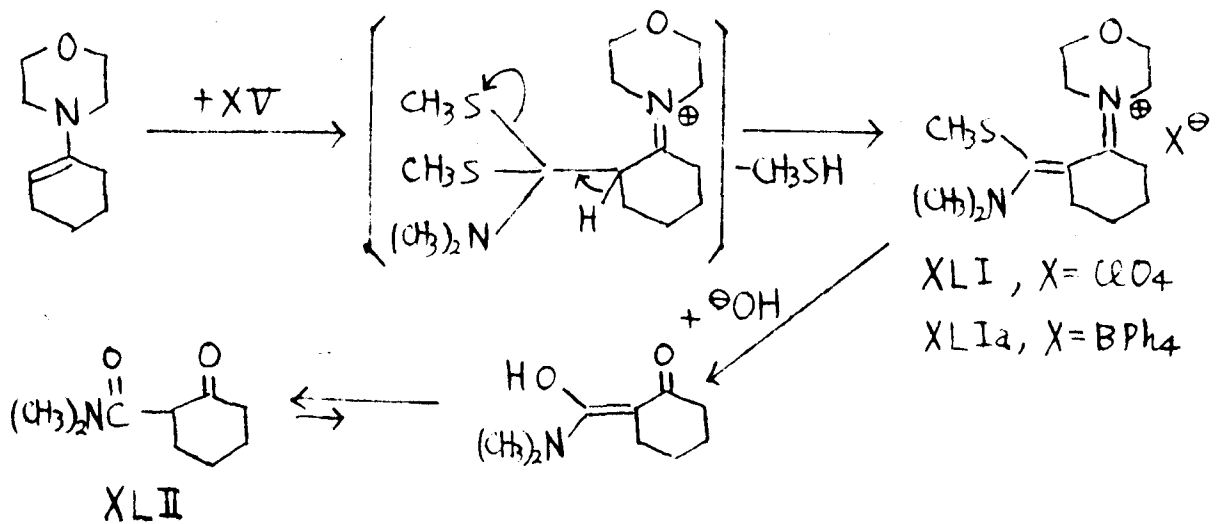


5-4-4 エナミンとの反応

次に、種々の求電子剤に対して興味ある挙動を示すニヒが知られている⁹¹⁾ エナミンを求核剤としてとりあつた。

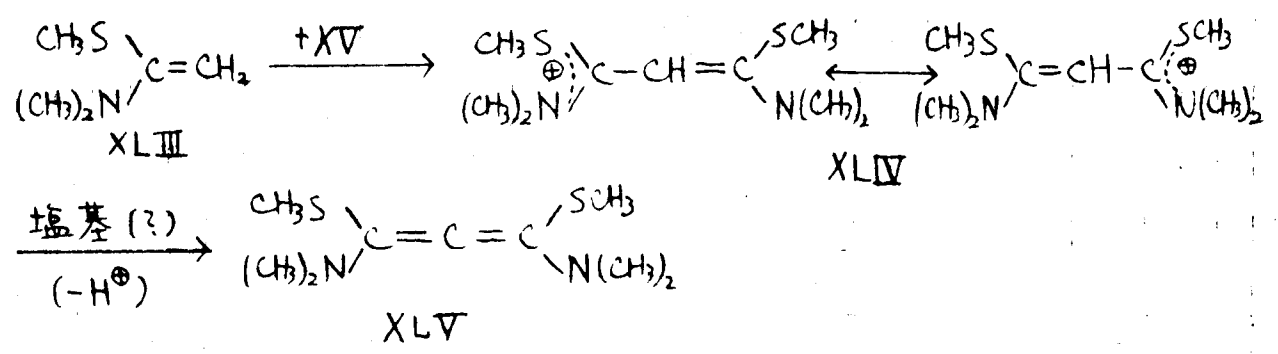
そこで、カルボニウム塩 XV と $1\text{-N-モルホリノ-1-ニプロヘキセン}$ をエタノール中で反応させると、イミニウム塩 XL I がえられた。過塩素酸塩 XL I は固化しな⁹²⁾が、テトラフェニルボレート XL I a は固本として 43% の収率でえた。XL I a はその元素分析の結果と赤外吸収スペクトルより確認した。イミニウム塩 XL I は、次に示すスキームで示すように、エナミンがカルボニオンとして XV の中心炭素に付加した後、脱メチルカアタニヒを生成するものと考えられる。この化合物をアルカリ水で加水分解すると、油状の $2\text{-N,N-ジメチルカルバミルニプロヘキサノン}$ (XL II) をえた。この化合物の赤外吸収スペクトルには、 1695 cm^{-1} に $\nu(\text{C}=\text{O})$ (ケトン性) 吸収が、

1645 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=O}}$ (アミド性) 吸収がみとめられ、この 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾニは、満足な元素分析結果を与えた。



更にもう一つのイナミンとし2ケチン-N,S-アセタール (XLIII)⁹²⁾ をとりあげた。何故なら、XLIIIはカルボニウム塩 XV と上述したように反応させると、化合物 XLIV を与え、これを適当な塩基で脱プロトンできれば、下式に示すように、構造化学的に興味ある 1,3-ビス(ジメチルアミノ)-1,3-ビス(メチルチオ)アレン (XLV) の生成が期待できるからである。

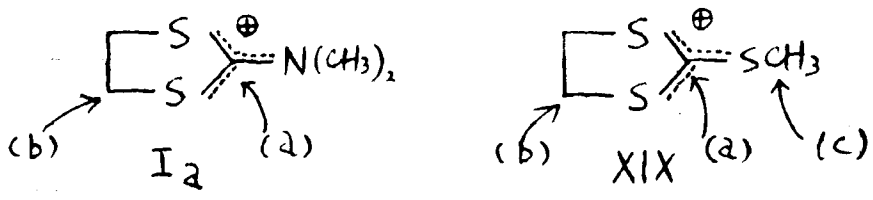
著者は、XV と XLIII をエタノール中で反応させたところ、容易に反応が起こるとを認めたが、現在ところ、化合物 XLIV の単離およびアレン誘導体 XLV の合成には成功していない。



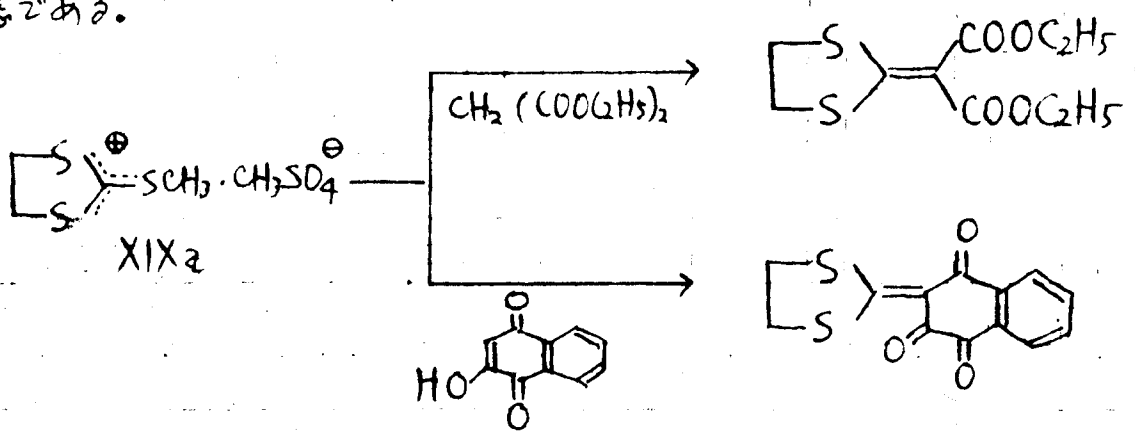
5-5 2-メチルチオ-1,3-ジチオラニリウムイオンとジチオカルバ
マトアニオンとの異常反応

先に5-2において、2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニリウムイ
オン (Ia) が、種々の求核剤に対して、反応点 (a) あるいは (b) で反応しう
ることを述べ、その ambident 性を明らかにした。

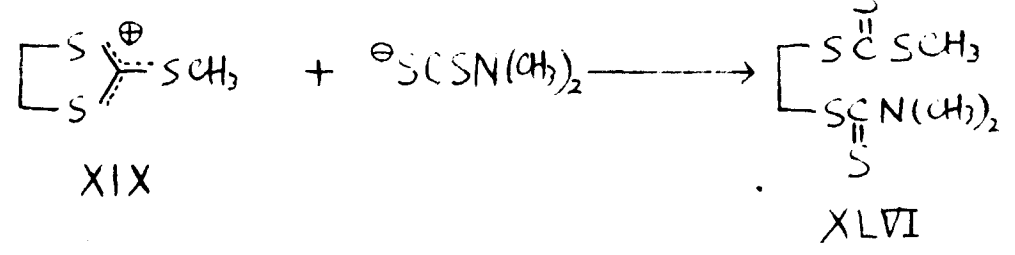
本節では、Ia のイオウホモログである 2-メチルチオ-1,3-ジチオ
ラニリウムイオン (XIX) をとりあげ、その求核剤に対する反応性を Ia の
それと比較・検討するにいたした。カルボニウムイオン XIX は、Ia と同様
に考えれば、求核剤に対して下に示すように (a), (b), (c) と3つの可能
な反応点を持ち、その求電子的反応性には興味がある。



この3つのS原子に囲まれた5員環カルボニウムイオンは、以前は
Grompper ⁹³⁾ により、そのジメチル硫酸塩として、単離はされたが
たが、その反応について報告されている。ところが、例えば下に示すように、
報告された反応はすべて反応点 (a) での反応ばかりで、反応点 (b) はもちろ
ん、反応点 (c) での反応はまだ見出されていない。つまりカルボニウムイ
オン XIX の ambident 性に関する知見は今のところ全く見えていない状
態である。



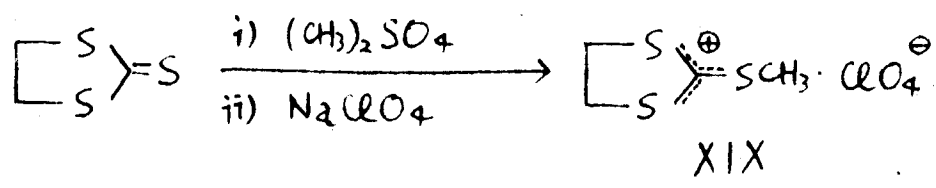
そこで著者は、ジメチルジチオカルボニウムイオン XIX を過塩素酸塩として単離し、その characterization を行い、次に「今まで」の知識から最も反応 (b) で反応する可能性の大きい polarizable な球核種として、ジチオカルバマートアニオンをとりあが、XIX との反応を試みることにした。期待通りジチオカルバマートアニオンが「カルボニウムイオン XIX の反応 (b) を SN2 的に攻撃すれば」、次式に示すように S-(β-ジチオカルバミルチオエチル)-S'-メチルトリチオカルボナート (XLVI) のみを与えるはずである。



ところが実際に XIX (過塩素酸塩) にジメチルジチオカルバミニルチオアニオンを DMF 中、50~60°C で反応させると、生成物として期待された XLVI は極く少量で、主生成物はエチレニトリス(N,N-ジメチルジチオカルバマート) (VII₃) であった。そこで、このように XIX から $\ominus \text{S} \text{C} \text{S} \text{S} \text{CH}_3$ が脱離して、S₂CN(CH₃)₂ 基が2つ入りような異常反応がどのようにして起るのかに興味を持ち、以下この反応の機構を検討することにした。結論を先に述べれば、この反応の機構は明確には決定されていない。ここでは、これまでにならぬ見方を述べることにする。

5-5-1 2-メチルチオ-1,3-ジチオラニウム塩 (XIX) の合成と単離

エチレニトリスチオカルボナートをジメチル硫酸で、100°C でメチル化した後、反応液に過塩素酸ナトリウムの水溶液を加えると、2-メチルチオ-1,3-ジチオラニウムの過塩素酸塩が固体として析出する。(収率 72%)。これをアセトンから再結晶すると、針状結晶がえられ、その融点は 101~102°C であった。



XIXの元素分析値はその計算値と一致し、そのnmrスペクトル(DMF- d_6 溶液)には、 CH_3 のシグナルが3.21ppmに、環メチレンのシグナルが4.37ppmにそれぞれ単一線としてみとめられ、XIXの構造が支持される。またXIXの紫外吸収スペクトル(エタノール溶液)は、I₂のそれと同じように251m μ に極大吸収を示した。

5-5-2 2-メチルチオ-1,3-ジチオラニウム塩(XIX)とジメチルジチオカルバミン酸ソーダとの反応

まずXIXと $\text{NaSCSN}(\text{CH}_3)_2$ の等モル量をDMF中、55°Cで4時間反応させた後、水中にあげると、意外にも26%の収率でエチレンビス(ジメチルジチオカルバマート)(VI₂)が析出し、その他に極く少量のエーテルに可溶性黄色油状物がえられた。NaSCSN(CH₃)₂をXIXの2倍モルあるいはそれ以上用いると、同様にVI₂が約70%の収率でえられる。種々の条件で反応させた時のVI₂の収率は表5.5.1に示した。

表5.5.1 XIXとNaSCSN(CH₃)₂との反応

実験番号	XIX (mmol)	NaSCSN(CH ₃) ₂ (mmol)	DMF (ml)	温度 (°C)	時間 (hr)	VI ₂ の収率* (%)
1	10	10	20	55	4	26
2	20	20	25	60	7	52
3	10	28	25	40	6	71
4	10	20	20	60	6	69

* XIXにもとづいて求めた収率

さらに、例えば実験番号4において、反応液を水中にかけ、析出したⅥ₂を口過した後、口液をエーテル抽出して少量の黄色油状物を除いた後、この水層の紫外吸収スペクトルをとると、図5.5.1に示すように、中には未反応の $\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ ($\lambda_{\text{max}} 281 \text{ m}\mu$) と XIX から脱離したチオザニートアオン ($\ominus\text{SCSSCH}_3$) ($\lambda_{\text{max}} 298, 335 \text{ m}\mu$) が含まれていることがわかる。

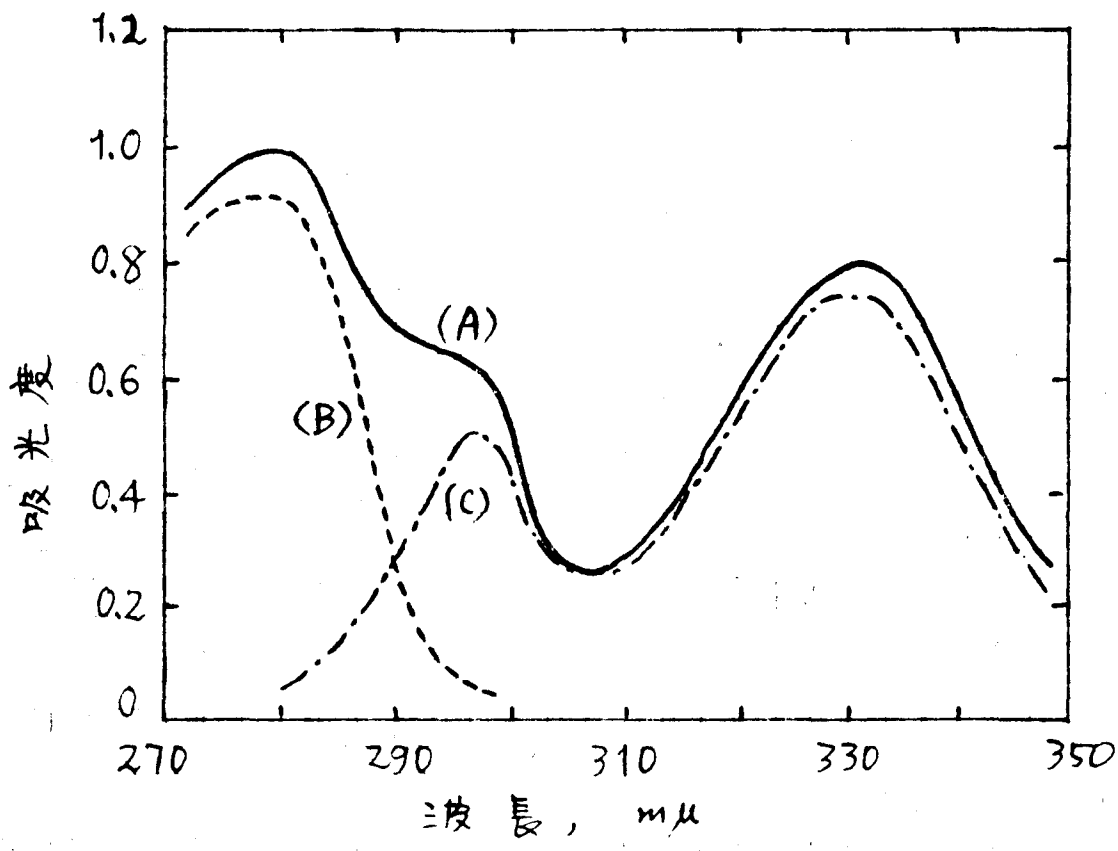


図5.5.1 反応後の水層の紫外吸収スペクトル

- (A) : ——— 反応液 (水層)
- (B) : - - - - - $\text{NaSCSN}(\text{CH}_3)_2$ $\epsilon_{\text{max}}(281 \text{ m}\mu) = 12200$
- (C) : - · - · - $\text{NaSCSSC}_2\text{H}_5$ $\epsilon_{\text{max}}(335 \text{ m}\mu) = 9.300$

$\lambda = 2'' = 9$ 水溶液中の $\ominus SCSN(CH_3)_2$ と $\ominus SCSSCH_3$ の存在比をその
 281 m μ と 335 m μ の吸光度比から求めると、約 1.0 : 0.9 (mol) であ
 った。(29 と $\ominus SCSSCH_3$ の ϵ_{max} (335 m μ) は、 $\ominus SCSN(CH_3)_2$
 の ϵ_{max} (335 m μ) = 9,300 に等しいと仮定した)。 $\lambda = 2''$ 、 VI_2 が
 1モル生成すると、1モルの $\ominus SCSSCH_3$ が脱離する = ことから、 VI_2 の生成
 モル数と $\ominus SCSSCH_3$ の生成モル数は等しい。 $\lambda = 2''$ 、 $\ominus SCSN(CH_3)_2$ の分布
 を求めると、表 5.5.2 のようになる。

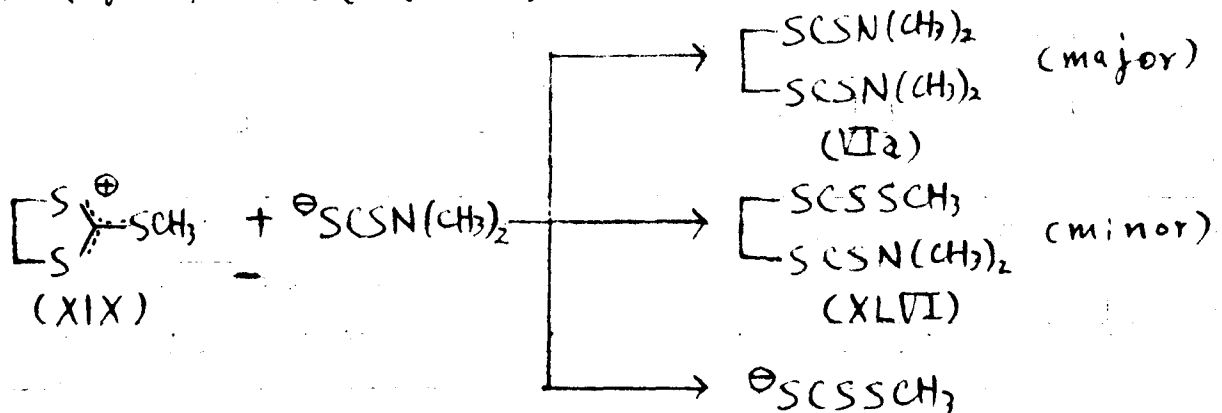
表 5.5.2 $\ominus SCSN(CH_3)_2$ の分布 (実験番号 4)

反応前		反応後 $\ominus SCSN(CH_3)_2$ の分布 (mmol)		
XIX (mmol)	$NaSCSN(CH_3)_2$ (mmol)	VI_2	未反応 $\ominus SCSN(CH_3)_2$ *	$\ominus SCSSCH_3$ * (mmol)
10.0	20.0	13.8	7.5	6.9

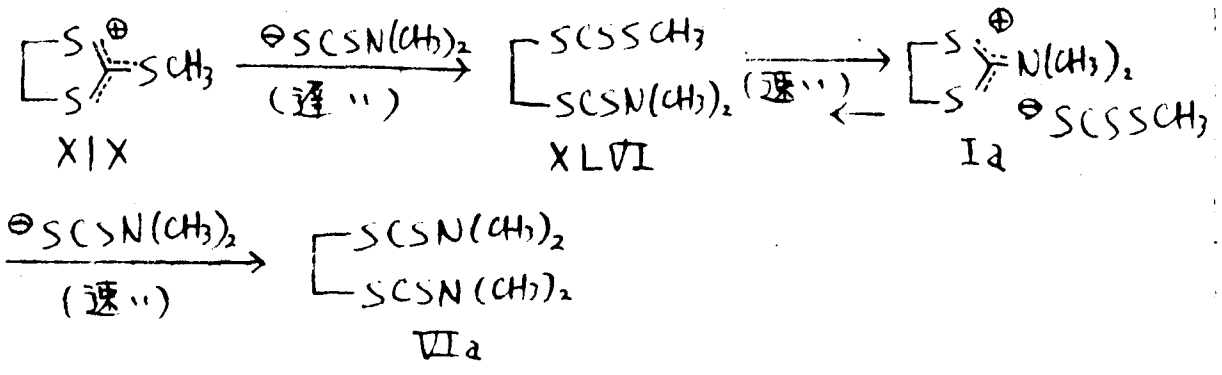
* $\ominus SCSN(CH_3)_2 / \ominus SCSSCH_3$ (mol/mol) は紫外吸光度 210 nm により
 求められた。(本文参照)

上表の結果より、 VI_2 と未反応の $\ominus SCSN(CH_3)_2$ の合計が、ほぼ使用し
 た $\ominus SCSN(CH_3)_2$ 20.0 mmol になる = ことから、反応した $\ominus SCSN(CH_3)_2$ の
 ほぼ 100% が VI_2 になったことになる。

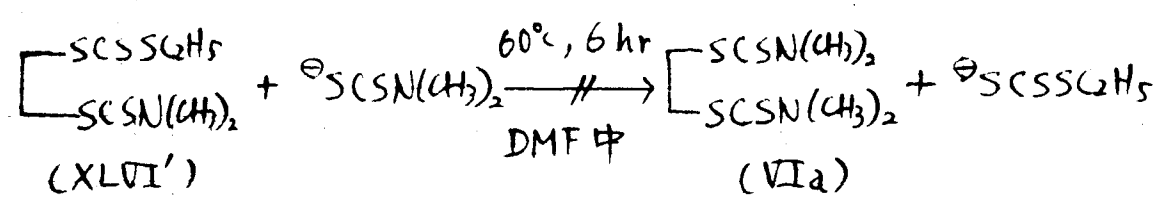
他方、極く少量のエーテル可溶性黄色結状物を、後述する如く、この紫外
 紫外吸光度 210 nm から、期待した XLVI である = ことが確かめられた。
 以上をまとめると次式のようになる。



機構 B



この機構は、XIXと $\ominus \text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ からXLVIが生成し、これが4章で詳述したような $\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ 基のanchimeric効果による。(すなわち分子内求核置換反応による) $\ominus \text{SCSSCH}_3$ が追い出され、2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオン (Ia)が生成し、これが $\ominus \text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ とすばやく反応してVIaを与えるものである。これは3か、後述するようにIaの過塩素酸塩と $\ominus \text{SCSSC}_2\text{H}_5$ からS-(β-チオカルボニルチオエチル)-S'-エチルトリチオカルボナート (XLVI') を合成・単離し、これが $\ominus \text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ と同条件下で反応させても、全くVIaがえられることから、この機構も除外される。



以上の結果、いかにいっても、XIXと $\ominus \text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ からXLVIを生成し、これを經てVIaが生成するとは否定できることは明らかになった。

5-5-2 2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニウムイオンとエチルチオザンテートアニオンとの反応

次に、2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニウム塩 (Ia) と少過剰

9 エチルチオサニトゲン酸(一) (NaSCSSC₂H₅) と、例えは、DMF 中、70°C で 6 時間反応させると、期待通り、黄色油状の XLVI' が 37% の収率でえられるが、同時に、意外にも、エチルニセ(ジチオカルバメート) (VIa) が 5.5% の収率で副生する。この反応を表 5.5.3 にまとめた。

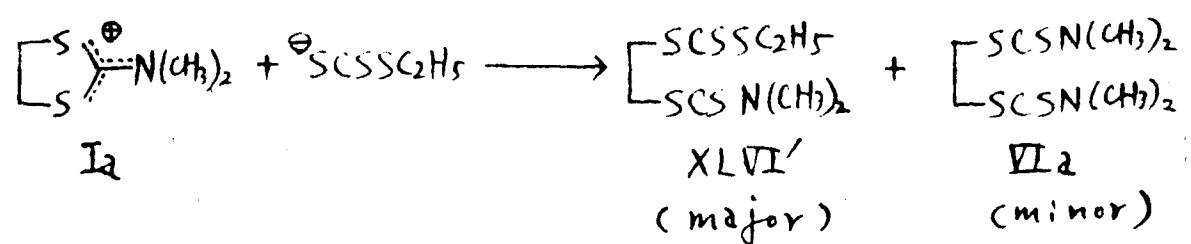


表 5.5.3 Ia と $\ominus \text{SCSSC}_2\text{H}_5$ との反応

Ia (mmol)	NaSCSSC ₂ H ₅ (mmol)	DMF (ml)	温度 (°C)	時間 (hr)	生成物の収率 (%) *	
					XLVI'	VIa
20.0	25.0	25	70	6	37.0	5.5
50.0	50.0	40	60	6	22.0	0.7

* Ia にともなって求めた収率

生成物 XLVI' は、エーテル可溶で黄色の油状物である。真空蒸留 (0.4 mmHg) すると分解する。これをシリカゲルクロマトにかけ精製すると、満足な元素分析結果を与え、その赤外吸収スペクトルは図 5.5.2 に示した。XLVI' のスペクトルを VIa のそれと比較すると、-S-CS-N< 構造にともなう吸収群 (例えは $\nu_{\text{C=N}} 1495 \text{ cm}^{-1}$) がみとめられ、更に、これを C₂H₅-SCSSC₂H₅ のスペクトルと比較すると、-S-CS-S- 構造にともなう吸収群 (例えは $\nu_{\text{C=S}} 1080 \text{ cm}^{-1}$) をみとめられ、XLVI' の構造を支持する。一方、XLVI' の紫外吸収スペクトルは、その関連化合物と共に、図 5.5.3 に示した。XLVI' のスペクトルは、T 度、C₂H₅-SCSN(C₂H₅)₂ と C₂H₅-SCSSC₂H₅ のスペクトルを両方合わせた形となっており、S-CS-N< 構造にともなう極大吸収 (248 mμ) とともに、-S-CS-S- 構造にともな

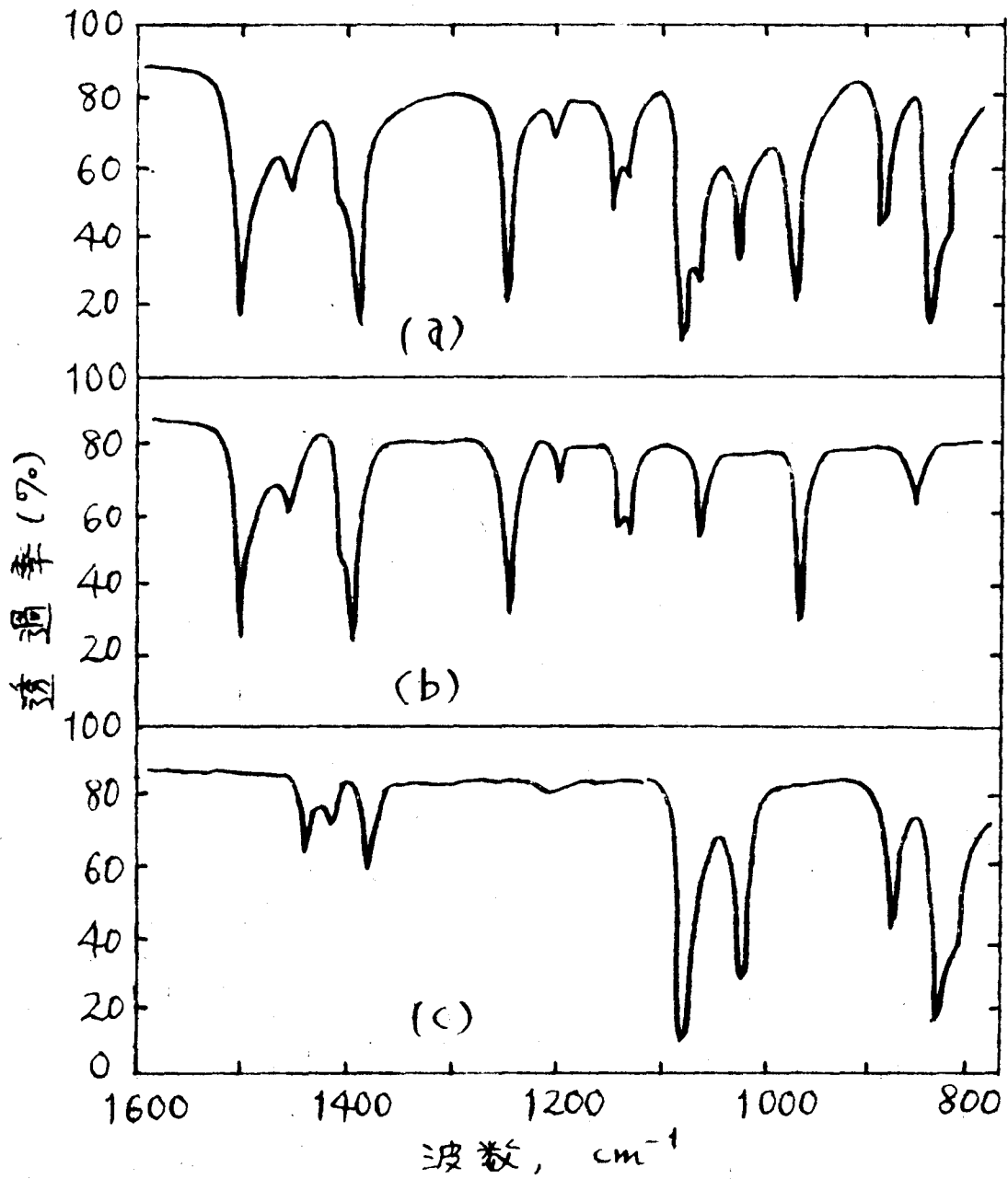
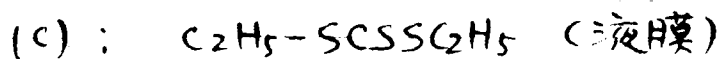
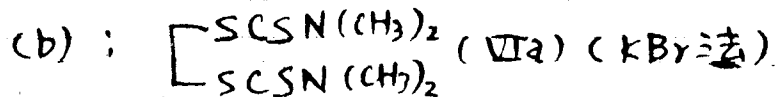
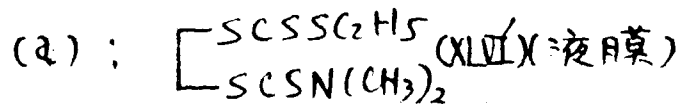


図 5.5.2 生成物 XLVI' の赤外線吸収スペクトル



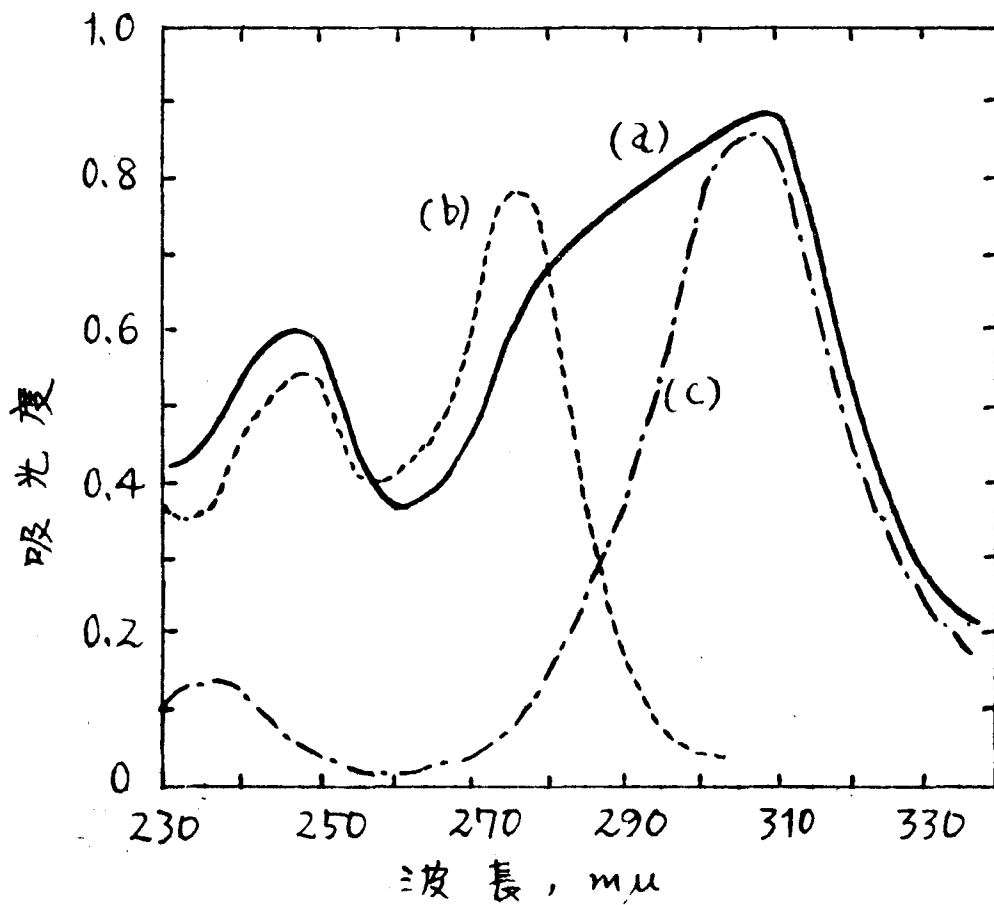


図 5.5.3 生成物 XLVI' の紫外吸収スペクトル
(0.1% エタノール溶液)

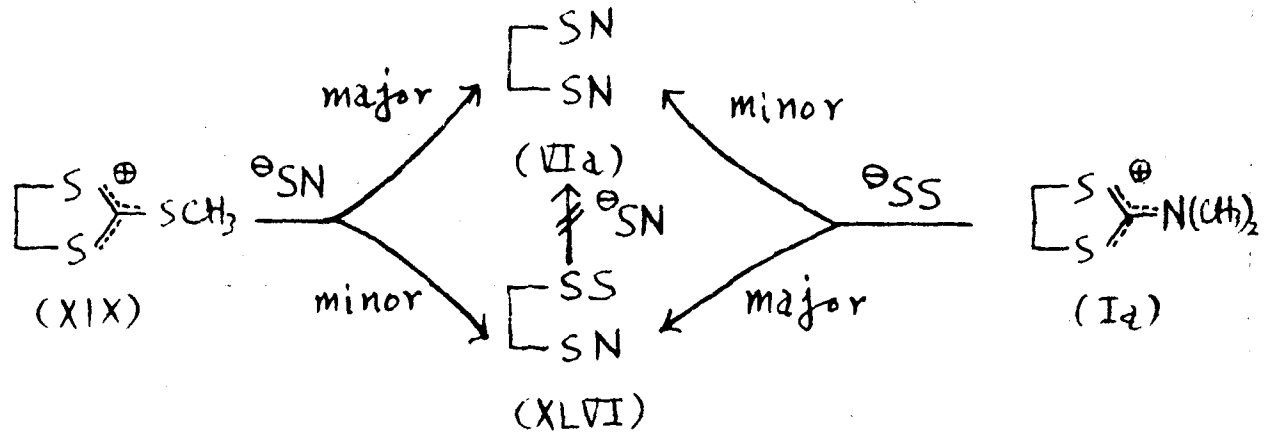
- (a) : ——— XLVI'
 (b) : - - - - - $C_2H_5SCSN(CH_3)_2$
 (c) : - · - · - $C_2H_5SCSSC_2H_5$

が極大吸収 (310 mμ) をみとめられ、XLVI' の構造を支持している。

また、先述したように、XIX と $\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2$ との反応において、微量ながらえた生成物の赤外・紫外吸収スペクトルは、こゝで述べた XLVI' に酷似しており、これが期待した生成物 XLVI であることは確かである。

5-5-3 反応機構

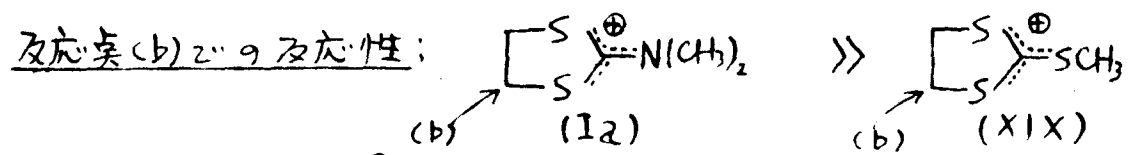
以上の実験結果をまとめると、次のようなスキームで示される。



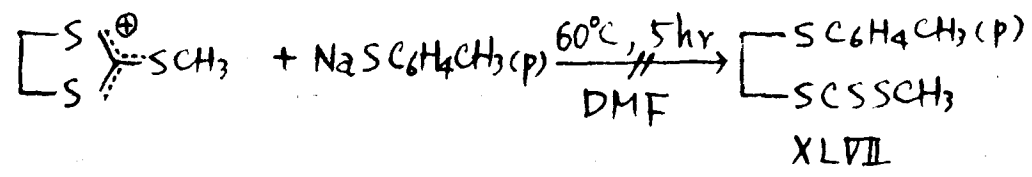
したがって次の3つの実験的問題として残るものがある。

- i) XIX と $\ominus\text{SN}$ の反応において、 $\ominus\text{SS}$ がどのような機構で脱離し、生成物 VIa を与えるのか。
- ii) XIX と $\ominus\text{SN}$ の反応において、何故異常生成物 VIa が生成か。正常な生成物 XLVI がそれよりも優勢なのか。
- iii) Ia と $\ominus\text{SS}$ の反応において、正常な生成物 XLVI のほかにえた異常生成物 VIa は、どのような機構で生成するのか。

更に XIX と Ia の求電子的反応性 (それぞれが反応集 (b) での) および $\ominus\text{SN}$ と $\ominus\text{SS}$ の求核性に関して次のことがいえる。



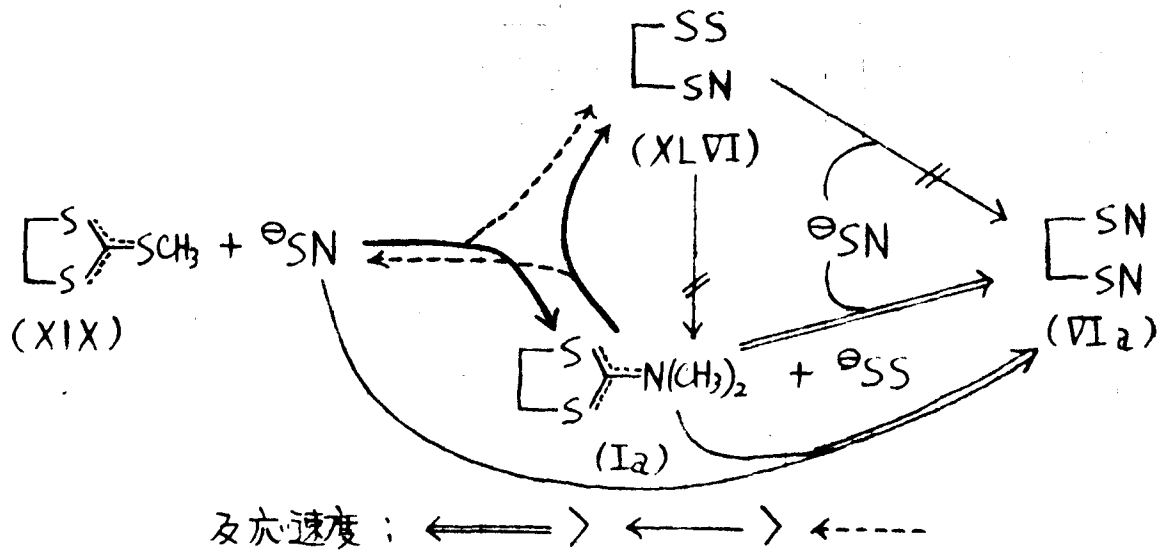
これはそれぞれ $\ominus\text{SN}$ との反応において、Ia と $\ominus\text{SN}$ とはほぼ定量的に反応する条件でも、XIX では反応式 (b) で反応した生成物の収率は低いことから明らかである。またこの事実は $\ominus\text{SAr}$ との反応の差からも支持される。すなわち、Ia と $\ominus\text{SAr}$ との反応によつて、5-2 で述べたように、収率が β -アリルチオエチルジチオカルボナート (Va) を与えるのに対し、同条件での XIX と $\ominus\text{SAr}$ の反応では、Va に相当する β -アリルチオエチルトリチオカルボナート (XLVII) はえられぬ。



求核性: $\ominus\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2(\ominus\text{SN}) > \ominus\text{SCSSCH}_3(\ominus\text{SS})$

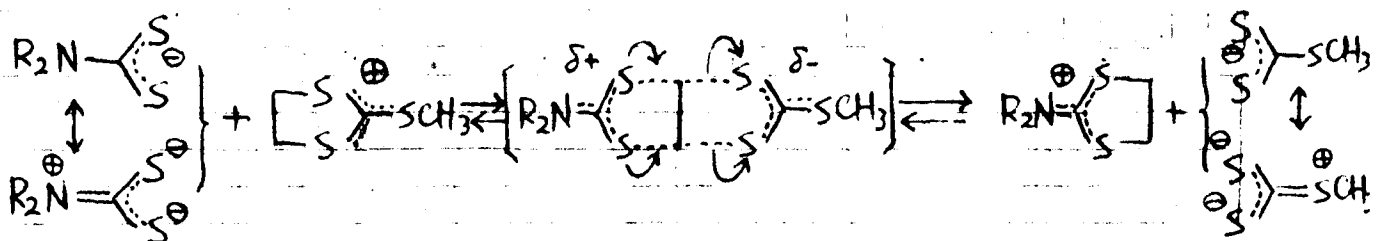
これはすでに述べたようにそれぞれ Ia との反応において明らかとなる事実である。そして、他の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応においても、例えば β -プロピオラクトンとの反応においても $\ominus\text{SN}$ の反応性は $\ominus\text{SS}$ の反応性よりも大きいことが認められている。

以上えられた実験結果を合理的に説明し、先にあげた3つの問題点を解決する機構として、著者は次頁に示すような XIX と Ia 間の直接相互変換 (direct interconversion) の過程を含む反応経路を考えた。そして各過程の相対反応速度を、各反応試薬の反応性と生成物の生成比から求めて同時に示した。



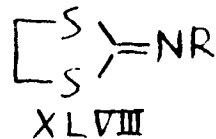
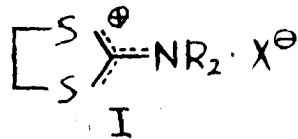
まず XIX と $\ominus\text{SN}$ の反応では、XIX の反応点 (b) での反応性が小さいために、XLVI への反応はあまり起らず、XIX は $\ominus\text{SN}$ の強い求核性により Ia に変換される (この変換の機構が問題であるが)、生成した Ia は $\ominus\text{SN}$ とすばやく反応して VIa を与える。一方、Ia と $\ominus\text{SS}$ の反応では、Ia の反応点 (b) での反応性が大きいので、XLVI の生成が "major" となり、Ia の XIX への変換の率は小さい。しかし、少しでも変換されるのは、その時生じた $\ominus\text{SN}$ は出発物質である Ia とすばやく反応して、低収率ながらも、VIa を与えることになる。

この反応機構の中で、最も問題な点として重要な点は $\text{XIX} + \ominus\text{SN} \rightarrow \text{XLVI}$ 、 $\text{Ia} + \ominus\text{SS} \rightarrow \text{XLVI}$ という正常反応の外に $\text{XIX} + \ominus\text{SN} \rightleftharpoons \text{Ia} + \ominus\text{SS}$ というカルボニウムイオン間の相互変換の過程である。これは「かなる機構によって起るものがあるだろうか。この問題に関しては現在結論に達していない。今後何らかの方法で、この機構を明らかにしていただきたい。また、この可能な機構としては、それは殆んど信じ難いものであるが、次のような二重同時置換機構が考えられるのではないかとと思う。この点に関しても今後更に検討して頂くつもりである。

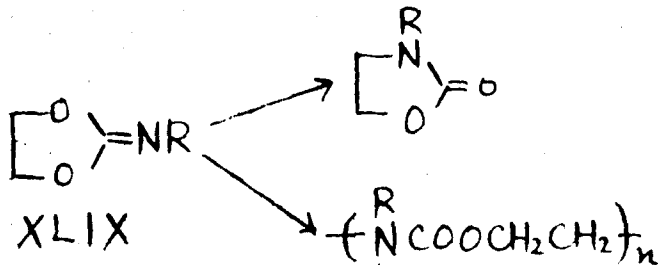


5-6 2-置換イミノ-1,3-ジチオランの環異性化とエポキドとの反応

さきに、1,2-ジクロルエタンとN,N-ジアルキルジチオカルバミン酸ソーダとの等モル反応において、置換したジチオカルバメート基が分子内求核置換して、2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニウム塩(I)が生成する。およびその求核剤との興味ある反応について述べた。一方、1,2-ジクロルエタンとN-モノアルキルジチオカルバミン酸ソーダとの等モル反応を塩基存在下で行うと、同様の反応を経て、2-アルキルイミノ-1,3-ジチオラン(XLVIII)がえられた。



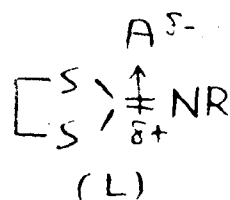
この化合物 XLVIII は、次の2つの点から興味ある反応が期待できる；
 ① ①は、XLVIII の酸素ホモログである 2-アルキルイミノ-1,3-オキサソラン (XLIX) は次式で示すように、熱によって容易に N-アルキルオキサゾリジン-2-オン (N-アルキルオキサゾリドン) に環異性化したり、⁹⁴⁾
 ② ②は、向山ら⁹⁵⁾ によって開発されたように、1,4 付加型開環重合し、ポリウレタンを与えることが知られている。そこでこれらは exo イミノ化合物の特異的反応として注目される。



① ①は、S, S, N 原子に囲まれたカルボニウムイオン I は、求核剤に対して2つの反応点をもつかわゆる ambident カチオンとして興味ある反

応を行ふことはすでに述べたが、XLVIIIをこのような観察からみると、XLVIIIと適当なルイス酸(A)によつて生成すると考えられるコンプレックス(L)は、丁度S, S, Nに囲まれたカルボニウムイオンの変型として面白い反応が期待できる。

ところが、これまで2-置換イミノ-1,3-ジチオラン類の反応に関しては、ほとんど研究エヒていないようである。そこで著者らは、これらの可能性を検討し、現在までにえた2-置換イミノ-1,3-ジチオラン類の環異性化とエホキッドとの反応についての結果を述べる。



5-6-1 2-置換イミノ-1,3-ジチオラン類の合成

著者らは、2-アルキルイミノ-1,3-ジチオラン(XLVIII)を1,2-ジクロルエタンとN-モノアルキルジチオカルバミニ酸ソーダを炭酸カリウム存在下、エタノール中、等モルで反応させて合成した。その結果を表5.6.1にまとめた。

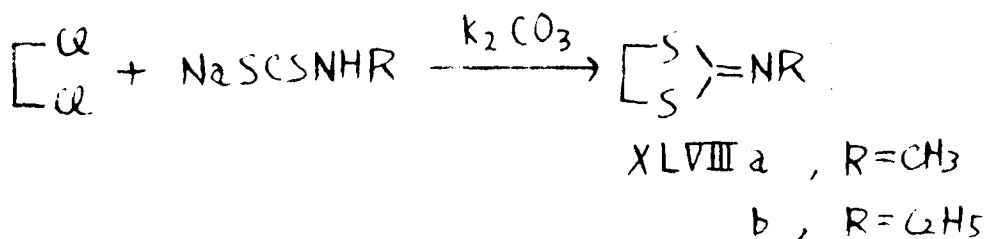


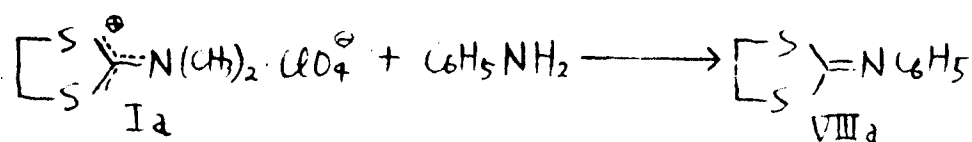
表5.6.1 2-アルキルイミノ-1,3-ジチオランの合成

	収率 (%)	沸 点 °C (mmHg)	屈折率 (°C)	N, %*	
				計算値	分析値
XLVIII a	67	79~81(0.45)	1.6032(22)	10.51	10.23
b	26	85~87(0.35)	1.5839(27)	7.52	

* C, H 分析値は実験の部参照。

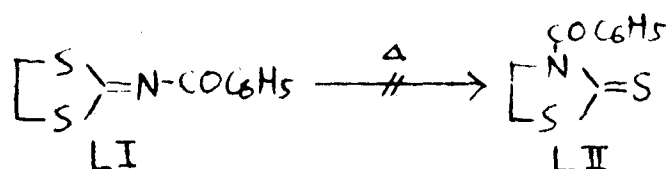
XLVIIIa の赤外吸収スペクトルは、図5.6.1(2)に示すように、 $\nu_{C=N}$ 吸収が 1600 cm^{-1} に、 δ_{CH_2S} 吸収が 1420 cm^{-1} にみとめられ、XLVIIIb も同様のスペクトルを示す。更に図5.6.2(2)には、XLVIIIa の nmr スペクトルを示した。3.10 ppm に CH_3-N にもとづく単一線が、 $\nu_{C=N}$ が、340 ppm に環メチレンにもとづく $\nu_{C=N}$ が多重線としてみとめられ、その構造はたしかである。

一方、2-フェニルイミノ-1,3-ジチオラン (VIIIa) は、すでに本章5-2 で述べたようにカルボウム塩 Ia とアニリンの反応により合成した。



5-6-2 2-置換イミノ-1,3-ジチオラン類の環異性化反応

以前、2-ベンゾイルイミノ-1,3-ジチオラン (LI) は、熱によりチアソリジン-2-チオン LII には異性化しないという報告があるが⁹⁶⁾、著者は、上で述べた XLVIIIa, b, VIIIa の環異性化を検討した。



2-メチルイミノ-1,3-ジチオラン (XLVIIIa) を添加物なし、あるいは種々の添加物 (酸素ホモログ XLIX の環異性化や内環重合に対して触媒性を示した化合物やトリエチルアミンなど) 存在下、 200°C 、3時間加熱すると、環異性化を起して、N-メチルチアソリジン-2-チオン (LIIIa)、mp $68 \sim 69^\circ\text{C}$ (文献値⁹⁷⁾ $68 \sim 69^\circ\text{C}$) を与えた。その結果を表5.6.2にまとめた。

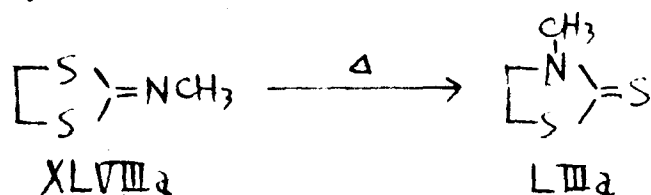


表5.6.2 XLVIIIaの熱異性化反応

条件: 200°C, 3時間加熱, (封管中)

XLVIIIa 1.30g (0.01 mol), 添加物 10~15mg

添加物	LIIIa, 収率 (%)
なし (180°C)	0
なし	47.6
AlCl ₃ (170~180°C, 1時間)	0
Al ₂ Cl ₃	47.0
BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	40.8
H ₃ PO ₄	46.2
H ₂ SO ₄	23.1
FeCl ₃	23.1
LiCl (230~240°C)	55.6
N(C ₂ H ₅) ₃	15.4

転位生成物LIIIaの赤外線吸収スペクトル(図5.6.1(b))には, XLIIIaのそれにみられた $\nu_{C=N}$ 吸収は消えて, 新しくチアゾリジニ環の $\nu_{C=N}$ 吸収が 1500 cm^{-1} にみとめられる, またそのnmrスペクトル(図5.6.2(b))はそのチアゾリジニ-2-チオン構造を強く支持している。

これらより, XLVIIIaのLIIIaへの異性化反応は, 200°C以下では起らないと, さらに酸素ホモログXLIXの場合に触媒性を示した種々のルイス酸などの添加物は全くこの異性化に対しては触媒性を示さず, むしろ収率を低下させる傾向を示すことがわかった。そしていずれの場合も重合体は全くえられなかった。

同様に2-エチルイミノ本XLVIIIbを, 添加物なしで, 200°C, 3時間加熱すると, 収率66%でLIIIbに異性化した。LIIIb: bp 155~157°C

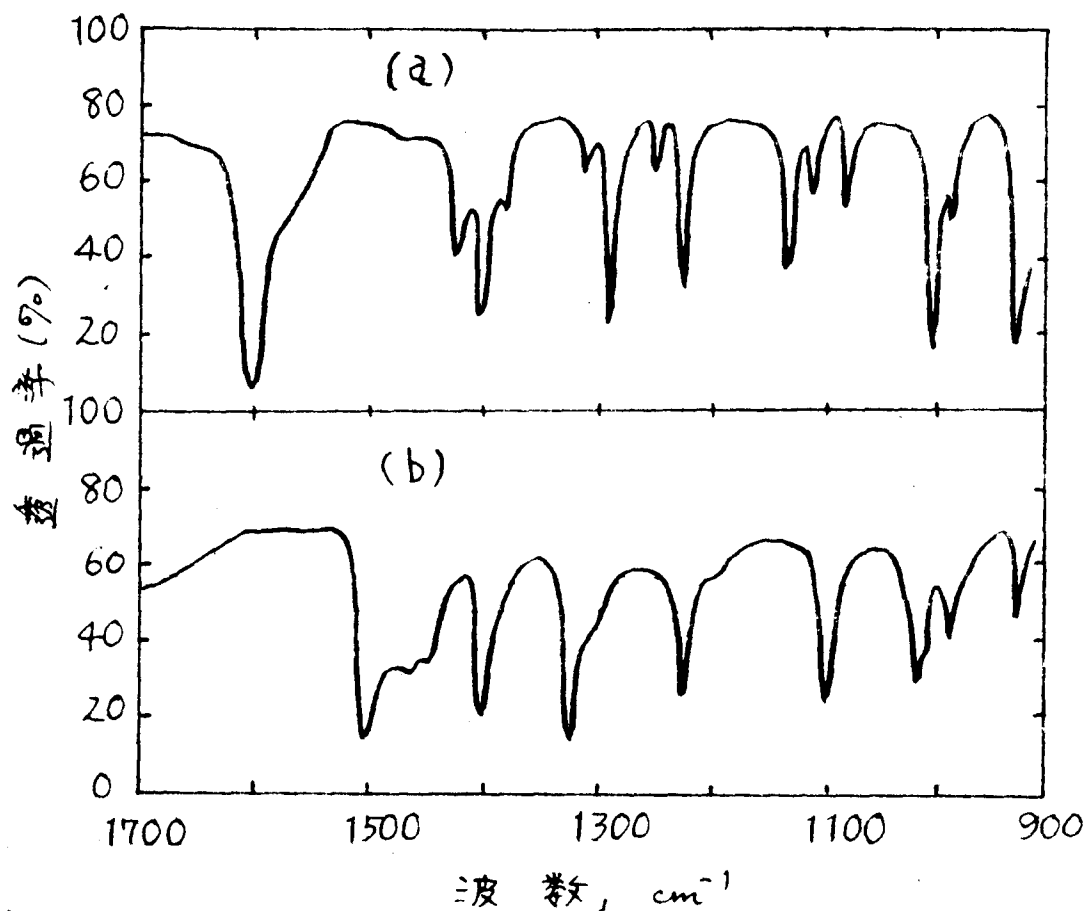
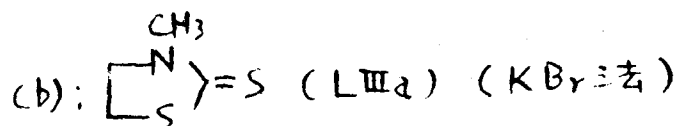
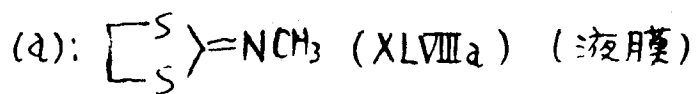


図5.61. XLVIIIa および α-LIIIa の赤外線吸収スペクトル



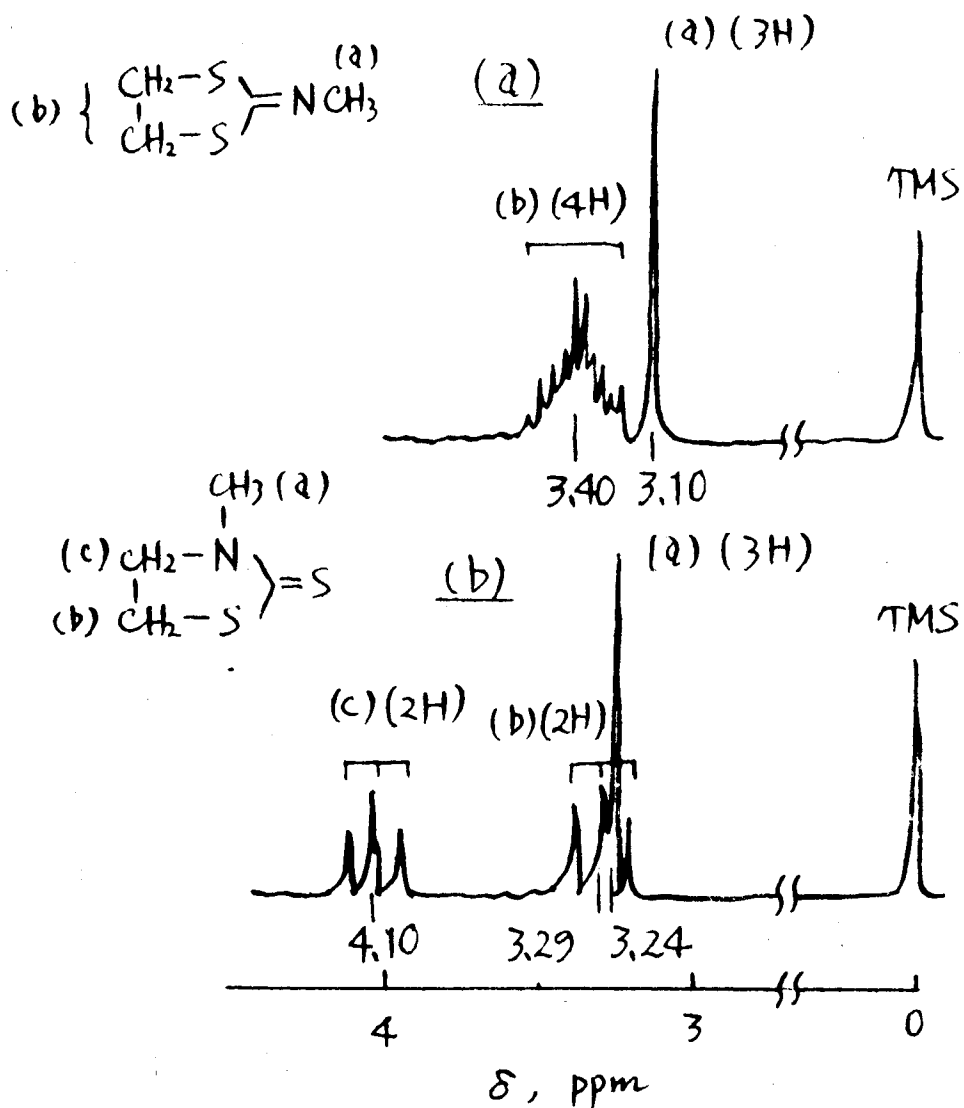


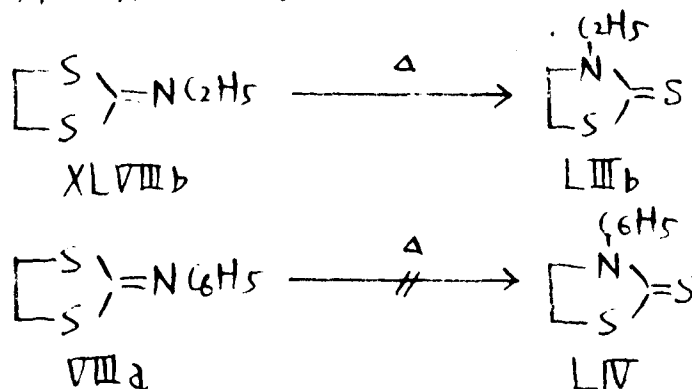
図5.6.2 XLVIIIa の δ u' LIIIa の nmr スペクトル

溶媒 : XLVIIIa, CCl_4 [スペクトル(a)]

LIIIa, $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$ [スペクトル(b)]

1/2mmHg, (文献値⁹⁸⁾ bp 135~136°C / 1mmHg), n_D^{22} 1.6250,
 ν_{C-N} 1490 cm^{-1} .

$k=3$ が, 2-フェニルイミノ体 VIIIa は, 200~210°C, 3時間または, 250°C, 1時間加熱しても条件でも, 異性化生成物 LIV は全く与えず, ほぼ定量的に原料が回収された。

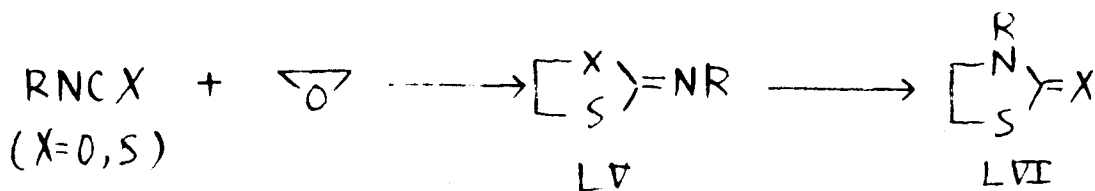


以上の結果をその酸素ホモログの場合と比較すると表5.6.3にようにあ
 らわされる。

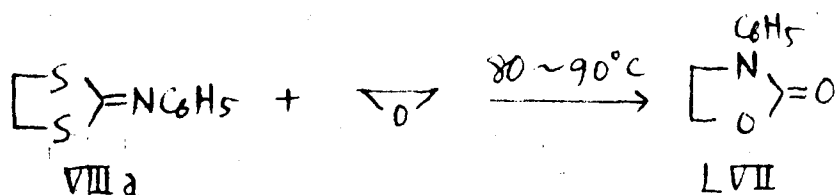
表5.6.3 2-イミノ-1,3-ジチオランとその酸素ホモログ
 の比較

	$\left[\begin{array}{c} S \\ S \end{array} \right] = NR$	$\left[\begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right] = NR$
R=Me or Et	<ul style="list-style-type: none"> 200°C以上で始めて環異性化する。 $AlCl_3$, $LiCl$, NEt_3とも触媒性を示さず。 $BF_3 \cdot OEt_2$, $TiCl_4$, H_2SO_4でも閉環重合しない。 	<ul style="list-style-type: none"> 80°Cで環異性化する。 $AlCl_3$, $LiCl$は触媒性を示す。 $BF_3 \cdot OEt_2$, $TiCl_4$, H_2SO_4によって閉環重合する。
R=C ₆ H ₅	<ul style="list-style-type: none"> 250°Cでも異性化しない。 	<ul style="list-style-type: none"> 上と同条件で容易に異性化したり, 重合したりする。

従って、XLVIII a の環異性化は、それが一度イソチオシアナートとエチレンスルフィドに解離し、そこから再び反応して直接LIII a を与えるとは考えられない。そしてこれらの結果は、エチレンオキサイドとイソシアナートあるいはイソチオシアナートとの反応において、それが⁹⁹最初1,3-オキサランあるいは1,3-オキサチオラン (LV) が生成し、そこから異性化しやすい場合は、転位してそれが⁹⁹オキサゾリジニン-2-オンあるいはチアゾリジニン-2-オン (LVI) を生成する事実と類似する。



5-6-4 2-置換イミノ-1,3-ジチオランとエポキシドの反応
以前, Etelis¹⁰⁰ は、2-フェルイミノ-1,3-ジチオラン (VIII a) を 80~90° と同じ温度で、過剰のエポキシドとトリエチルアミン存在下で反応させて、N-フェル-オキサゾリジニン-2-オン (LVII) がえられることを報告しているが、その機構については全く知られていない。

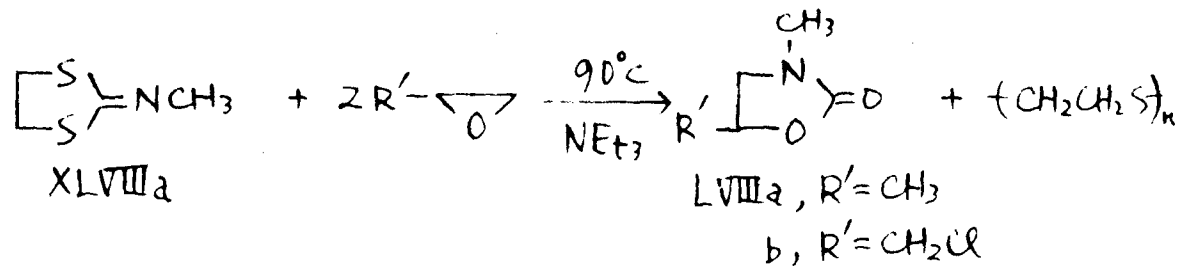


この事実と、200°C以上でも VIII a は環異性化しないという事実は、いかに関係するのかわかるか。

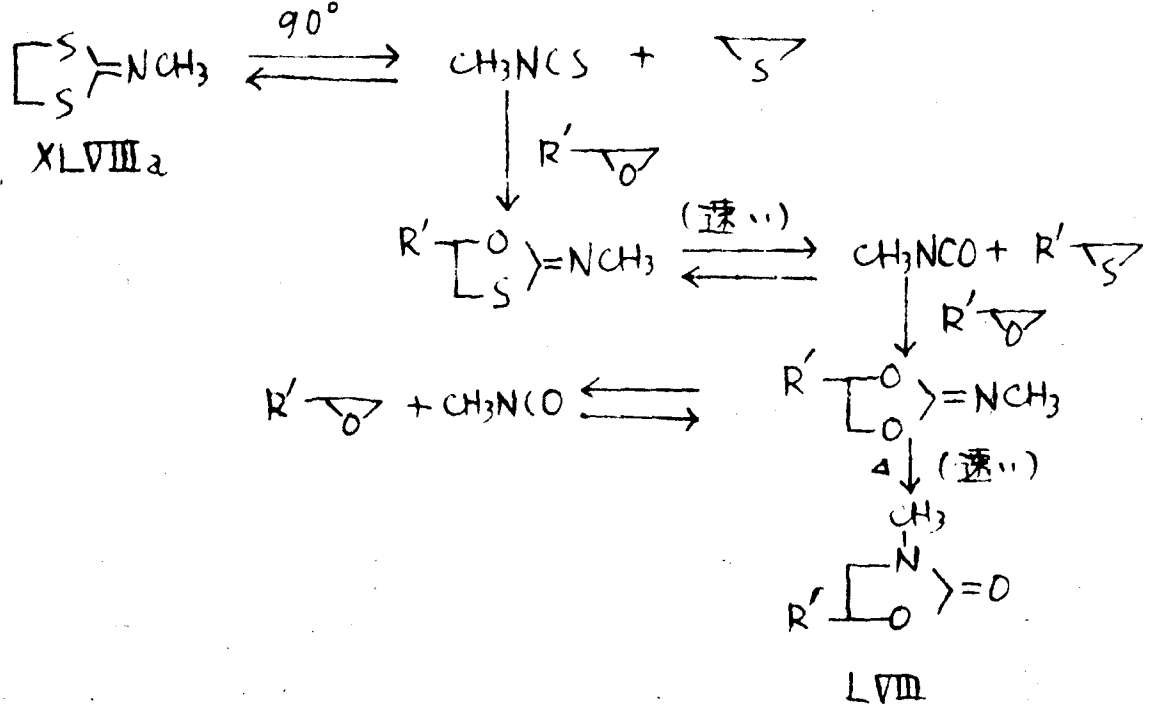
そこで著者は、2-メチルイミノ-1,3-ジチオラン (XLVIII a) についても、過剰のプロピレンオキサイドとの反応をトリエチルアミン存在下で、140~150°C (環異性化しない温度) で検討した結果、64%の収率で N-メチル-5-メチルオキサゾリジニン-2-オン (LVIII a), bp 90~95°C/1mm Hg (文献値¹⁰¹ bp 92°C/1.5 mmHg) をえた。LVIII a の赤外吸収スペクトルには $\nu_{\text{C=N}}$ 吸収はみとめられず、新しく $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収が 1750 cm^{-1} にみと

められた。更に、LVIIIaの構造はnmrスペクトルによつて確認した。

同様にXLVIIIaを過剰のエポクロリヒドリンと90°C, 27時間反応させると、N-メチル-5-クロルメチルオキサゾリジニ-2-オン(LVIIIb)が67%の収率でえられた。LVIIIbの赤外吸収スペクトルにも、ν_{C=O}吸収が1750 cm⁻¹にみとめられ、それは満足な元素分析結果を与えた。

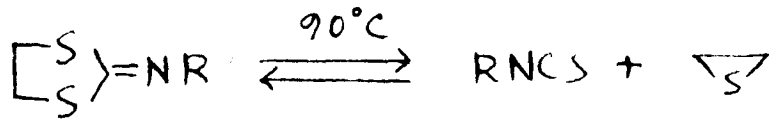


そこで著者は、これらの結果と次の3つの事実 i) XLVIIIaの合成中微量のイソチオシアートを検出したこと ii) イソチオシアートとエポキシドから2-イミノ-1,3-オキサゾラニがえられること iii) 2-イミノ-1,3-オキサゾラニとエポキシドから、同様にオキサゾリジニ-2-オンがえられること、等から、この反応の機構を以て、次のようなものを考えた。



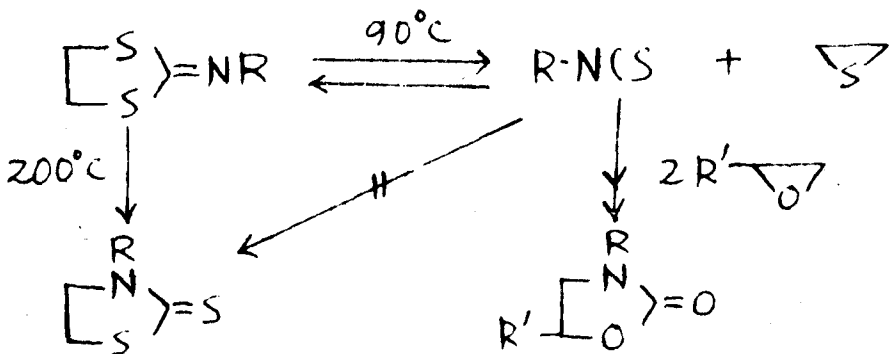
この機構は、まず XLVIIIa が 90°C 付近でメチルイソシアナートとエチレンスルフィドに解離し、生成したイソシアナートが"エポキシド"と反応して、1,3-オキソチオランができて、これがまたメチルイソシアナートとエチレンスルフィドに解離し、このイソシアナートとエポキシドから1,3-ジオキソランが生成して、これが熱異性化により、最終的には LVIII を生成すると思われるのである。

ここで重要なことは、2-アルキルイミノ体でも、2-フェルイミノ体でも、次の平衡が 90°C 付近で起っていることである。



5-6-5 反応機構

以上の結果をまとめると、次のスキームがあらわされる。



但し R=C₆H₅ のときは環異性化する

2-置換イミノ-1,3-ジオキソランは、加熱によって、まず 90~100°C でイソシアナートとエチレンスルフィドに前解離する。このときイソシアナートと反応する第三物質がなければ、もとのジオキソランになる逆反応が起り平衡が成立する。そしてさらに温度を上げると、アルキルイミノ体は、200°C 付近でチアゾリジニ-2-チオニに環異性化する。一方、ここにイソシアナートと容易に反応する試薬、例えば"エポキシド"が存在すれば、

この低い温度で反応は右に進み、結局オキサゾリジン-2-オンとなる。

では、2-アルキルイミノ-1,3-ジチオラン (XLVIII) の熱異性化の機構はどうであろうか。XLVIII の環異性化は、酸素モノログのそれに比べて、次のような大きな差異がある。

i) 酸触媒がそれほど有効でない。

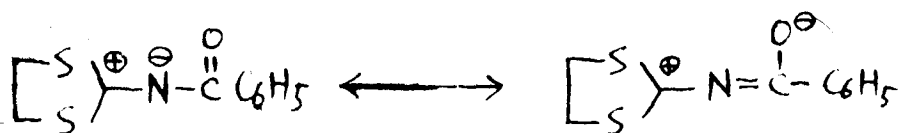
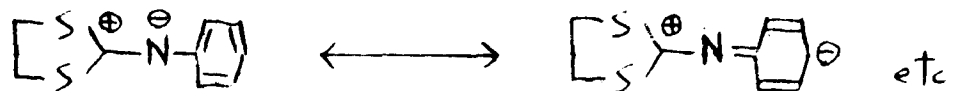
ii) 1,3-ジチオランではアエリイミノ体は環異性化しない。

iii) 1,3-ジチオランでは、開環重合が起らない。

従って先述したカルボニウムイオン構造は適当でない。これらの差異を合理的に説明する機構としては、次のような窒素原子の不対電子が、4位の炭素原子を協奏的に攻撃して生成物を与える機構が可能である。



もし R = C₆H₅ や COC₆H₅ のとき環異性化しないのは、N 原子上の電子対が、次の共鳴によって、他の部分に流れるためであろう。



結 論

著者らは、本研究において、新しい型の感光性樹脂の開発という問題から出発して、それらの研究途中に生じた疑問点や異常現象を解決し、発展させることによつて、興味ある有機化学的および高分子化学的知見がえられた。以下、それらを総括しこめる。

まず第1章においては、新しい光分解型感光性ポリマーの開発を目的として、新しい感光基としてジチオカルバメート基 ($-SCSNR'_2$) およびそれに類似したザニテート基 ($-SCSOR'$) をとりあげ、その基礎研究として、これまで全く未開拓の分野であるジチオカルバメート類 ($R-SCSNR'_2$) およびザニテート類の光化学的挙動を検討した。それらの光分解反応がどのような容易さで、どの結合部で起るか、そして、その光分解反応に対して、それらの構造 (R, R') が如何なる影響をおよぼすか、これらは以後感光性ポリマーに応用するにも、更にまたイオウ化合物の光化学の基礎的問題としても興味がある。著者らは、これらのジチオエステル類の光分解反応を種々の手法を併せ用いて上記の問題をいっしょに解明することかできた。すなわち、 R, R' の種類によつて、多少の違いはあるが、これらのジチオカルバメート類、ザニテート類は紫外線照射により比較的容易に $CS \cdots S$ または $R \cdots S$ 部が崩裂して、遊離ラジカルを生成することか明らかにされ、ジチオカルバメート基およびザニテート基を含むポリマーが感光性を示す可能性が確立された。

更に、当然期待されるように、ジチオカルバメート類、ザニテート類は種々のビニル化合物の光重合に対して優れた開始剤として優れることが判り、しかも、これらがビニル光重合において、異常に大きい連鎖転移力を起すという重合反応に関連した新しい知見がえられた。

第2章では、このように $-S-CS-N$ または $-S-CS-O-$ 構造が感光基として有効であることがわかつたので、この構造を高分子化し、その感光

性を検討した。これらの構造を高分子化するにあたり、これまで著者の研究室でえらんだ高分子反応の知識を活用し、ポリスチレン、ポリビニルアルコールを出発物質として、多数のジチオカルバメート型あるいはザニレート型ポリマーの合成に成功した。こうしてえた高分子誘導体は、期を待たず、ビニルモノマーの光重合を開始して、光グラフトポリマーを効率よく与えた。そして、これらをフィルム形式で用いれば、最初の目的である感光性樹脂となり、光照射された部分が容易に架橋不溶化し、その感光性は市販されているポリビニルアルコールの桂皮酸エステルよりも優れていることがわかった。

これらの成果は、著者の研究室の他のグループによつて、ポリ塩化ビニルのジチオカルバメート化にまで拡張された。これは安価かつ重要な工業用樹脂であるポリ塩化ビニルの化学的改質が、現在大きな問題となつてくることから重要な意味をもつ。

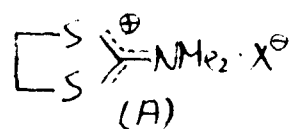
次に、第3章では、共重合によつてポリマー中に任意の割合でジチオカルバメート基を導入する目的をもつて、イオン重合性モノマーとしてエポキシ基をもつジチオカルバメート化合物を、ラジカル重合性モノマーとして、S-ビニルジチオカルバメートをとりあげ、その合成と重合を検討した。

まず、前者の化合物の合成を検討中、その合成には成功しなかったけれども、エポキシドが室温、均一系で、ジチオカルバミン酸ソーダによつて開環重合するニヒルを見出され、その重合機構が確立された。従来エポキシドの開環重合は不均一系の場合が多く、均重合ではあるがこのような均一系で、しかもイオウ化合物によつてエポキシドが開環重合するニヒルは興味深い。

一方、S-ビニルジチオカルバメートは安価な1,2-ジクロロエタンと $\text{Na}_2\text{SCSNR}'_2$ から2行程で、真空熱分解法という新しいビニル化法によつて効率よく合成された。これによつて従来のアセチレンを用いる加圧反応法よりも実験室的合成に適したビニル化法が確立された。そして、このモノマーのラジカル重合、共重合性が詳細に検討するニヒルができた。

更にこの研究は、上記の目的を達成させたばかりか、第4章で展開させるジチオカルバマート基による anchimeric 効果に関する示唆を与え、第5章で展開させるハテロ原子に囲まれたカルボニウムイオンの求電子的反応性に関する研究に導いた点で、本研究全体の中で、きわめて重要な位置を占める。

第4章では、先述した S-ビニルジチオカルバマートを合成する目的で、まず 1,2-ジクロロエタンと NaSCSNMe_2 との等モル反応を行った。期待した一置換体は全くえられず、生成物としては (A) 型のカルボニウム塩と二置換体 $(\text{CH}_2\text{SCSNMe}_2)_2$ とがえられ、これらの生成比は用いる溶媒によって大きく変るといふ異常現象が見出され、この原因を詳細に検討した結果、ジチオカルバマート基による anchimeric 効果という有機反応論的に興味ある概念を確立する = とができた。すなわち、1,2-ジクロロエタンの塩素の1つがジチオカルバマートによって置換されると、そのジチオカルバマート基は分子内求核置換反応で、カルボニウム塩 (A) を生成し、これか更に SCSNMe_2 とおぼやく反応して二置換体を異常に多く与える = とが証明された。



一方、この概念は、先述したホリ塩化ビニルの $\text{NaSCSNR}'_2$ に対する異常反応性をも説明する点で重要である。詳しくは目下検討中であるが、ホリ塩化ビニルに1つのジチオカルバマート基が導入されると、それに対しての (高分子的には隣接する) 炭素は、上述した anchimeric 効果によって活性化され、反応がホリマーの主鎖に沿って進行し、ブロック共重合体形式の生成物を与えるという珍らしい反応促進効果が明らかにされた。このような高分子の主鎖が関与する anchimeric 効果が見出されたのは初めての例であり、これは単に学術的興味ばかりではなく、反応性に乏しいとされ、このホリ塩化ビニルにこのような活性中間体を介して新しい置換反応をほどこしていくというその化学的改質への可能性を示すものとして広範な応用が期待される。

一方、第5章では、先述したカルボニウム塩(A)が、これまでその反応に関しは知られていない新しい型——2つの酸素原子と1つの窒素原子に囲まれた——安定カルボニウムイオンである事に興味を持ち、その求電子的反応性を系統的に検討した。

まず(A) (5員環)とその環ホモログである(B) (6員環), (C) (7員環), (D) (非環状体)に拡張し、これらの求電子的反応性を i) カルボニウムイオンの反応の方向に及ぼす求核剤の種類の影響 ii) カルボニウムイオンの構造とその求電子的反応性との関係、などの点から詳細に検討した結果、

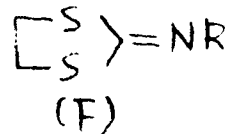
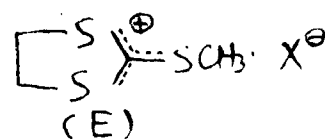
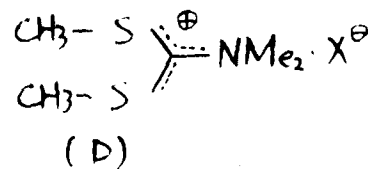
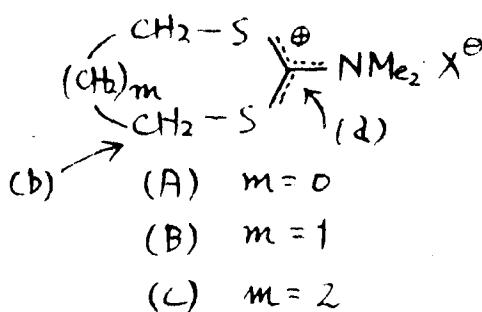
これらのカルボニウムイオンの陽電荷は中心炭素に局在化しているのではなく、環内にも広く非局在化し、そのため、求核剤に対して、反応点(a)および(b)の2つの位置で

反応を起すという、いわゆるその ambident 性が証明され、これらの ambident カチオン

といての反応性は、その構造(環の大きさ)および求核剤の種類によって大きく変るとも明らかとなった。これらの研究によって、著者は現在の有機化学の興味ある領域である安定カルボニウムイオンの反応に関する問題に対して、1つの興味ある知見を加えることができた。

更にこれらの研究途中に、これらのカルボニウムイオンを用いる合成化学的にも興味ある新しい反応が見出され、これが合成化学における新しい中間体としての利用の可能性を示すことができた。

これらの結果をもとにして、著者は、更に今後ヘテロ原子に囲まれたカルボニウムイオンの反応性という大きな問題に展開させていくつもりであるが、本論文の最後の部分で、この観点からえられた2-メチル4オ-1,3-ジチオラニリウムイオン(E)の異常かつ興味ある求電子反応性や、2-置換1-1,3-ジチオラン類(F)の環異性化反応に関し2の結果を述べた。



実験の部

本論文中に記したすべてが融点、沸点は補正していない。赤外吸収スペクトルの測定には、EPI-2型あるいはEPI-S2型日立赤外分光光度計を使用した。紫外吸収スペクトルの測定には、EPS-2型日立自記分光光度計を使用した。nmrスペクトルの測定には、日本電子C-60型あるいはVarian A-60型nmrスペクトロメータを使用した。

第1章

1-2

モデル化合物の合成

PC-0

文献¹⁰²⁾の方法に準じて、アフリニをジブチル化したものの中に、 $\text{NaSCS N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (以下NaTCと略記)の水溶液を室温で滴下反応させ、生成する油を減圧蒸留した。bp $150 \sim 155^\circ\text{C} / 0.2 \text{ mmHg}$, n_D^{20} 1.6302の黄色油状物は、少量のエタノール添加で固化し、石油エーテルから再結晶すると、淡黄色の針状結晶としてPC-0を約20%の収率でえた。mp $45.5 \sim 46^\circ\text{C}$ (文献値¹⁰²⁾ 46°C)

PC-1

NaTC 179 g (1.05 mol), 塩化ベンジル 125 g (0.99 mol) をアセトン 500 ml にとかし、かき混ぜながら、3時間還流 (褐色容器) すると食塩が析出する。水にあげて油状物をエーテル抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去し、真空蒸留する。bp $191 \sim 193^\circ\text{C} / 8 \text{ mmHg}$, n_D^{16} 1.6201 の油, 112 g (60%) をえる。

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NS}_2$ 計算値: S 26.78 %
 分析値: S 26.22 %

PC-2

NaTC 51 g (0.3 mol) を DMF 60 ml にとかし、これに β-ブロム
 エチルベンゼン 23 g (0.3 mol) を加える。60°C で2時間、さらに130
 °C で2時間反応させ、冷却後水にあけ、エーテル抽出する。無水硫酸ナトリ
 ウムで乾燥後減圧蒸留すると、bp 164 ~ 160°C / 0.2 mmHg の淡黄色油
 状物 22 g (69%) をえる。 n_D^{17} 1.6065

CC-0

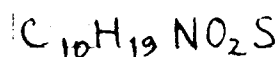
NaTC 51 g (0.3 mol) をアセトン 200 ml に溶かした溶液に、プロ
 ル炭酸エチル 32.7 g (0.3 mol) を加え、4時間還流させる。冷却後水にあ
 け、エーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧蒸留する。bp
 138 ~ 139°C / 0.3 mmHg, の油状物 40 g (60%) をえる。 n_D^{18} 1.5527

CC-1

モノクロル酢酸を正確に水酸化ナトリウムで中和し、水中、室温で当量
 の NaTC と反応させ、えられたカルボキシルメチルジエチルジメチルカルバマ
 ート (mp 89 ~ 90°C; 文献値¹⁰³⁾ 89°C) をエタノール、硫酸でエス
 テル化した。エタノール-水で再結晶し、mp 54 ~ 55°C の CC-1 をえ
 る。収率 61%。

イソプロピルエステル合成は次の通りである。

NaTC 34.2 g (0.2 mol), $\text{ClCH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ 27.3 g (0.2 mol)
 をアセトン 120 ml に溶かし、1時間還流した。水にあけ、油状物を
 エーテル抽出し、乾燥蒸留すると、bp 168 ~ 169°C / 5 mmHg の淡黄
 色の油状物 22.5 g (45%) をえる。これをすぐに固化し、イソプロピル
 アルコール-水から再結晶すると、mp 40.5 ~ 42°C の白色結晶をえる。



計算値: S 25.71%

分析値: S 25.45%

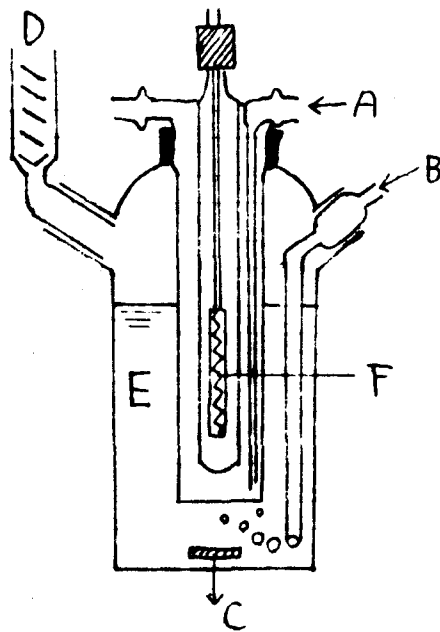
CC-2

NaTC 32 g (0.18 mol) を DMF 80 ml に溶かし、これに β-ブロム

エチルピロピオネート 33 g (0.18 mol) を加え、80°C で 4 時間反応させ、以下 PC-2 と同様にして、bp 165~167°C / 6 mmHg の油状物 13 g (54%) をえた。 n_D^{14} 1.5433

光分解生成物の検索

反応はすべて図 1 に示したような内部照射式透明石英反応容器で行い、電磁的にかきませながら 100 W 高圧水銀燈で常温、窒素ガスを通いながら、所定時間照射した。各モデル化合物の光分解生成物の単離・確認は次のように行った。



- A: 冷却水
 B: N₂ ガス導入
 C: 電磁かくはん子
 D: コンデンサー
 E: 試料液
 F: 100 W 高圧水銀燈
 内部容器はすべて透明石英製

図 1 内部紫外線照射装置

PC-0

PC-0 2.8 g を硫酸で洗浄して精製した乾燥ベンゼン 350 ml に溶かし、10 時間照射した。赤褐色に着色した反応液から窒素気流中でベンゼンを留去する。残留液をアルミナ9フロマトグラフにかけた。石油エーテルによる留出分と、エタノール溶出分にエーテルを加え、樹脂状物質を沈殿除去した液を合わせ蒸留すると、bp 65~75°C / 0.2 mmHg, n_D^{20} 1.5422 で λ_{max} 273 m μ (エタノール) の無色の油状物 0.5 g (35%) (A) を与える。

残りはほとんど原料であった。ニ9 (A) は別に N,N-ジエチルチオホルムアミド¹ と P₂S₅ から作った N,N-ジエチルチオホルムアミド² (B) (bp 118 ~ 119°C / 17 mmHg, n_D^{20} 1.5424, λ_{max} 273 m μ , ϵ_{max} 1700 (エタノール)) と上記物性, 赤外吸収スペクトルとも一致した。また (A) および (B) はエーテルに溶かし, ヨウ化メチルを加え放置すると結晶が析出し, これをエタノール-エーテルから再結晶すると, いずれも mp 110 ~ 111°C の白色結晶を与え, 赤外吸収スペクトルも完全に一致した。また別の実験で, 反応液よりベンゼンを留去した後, NaOH の水溶液で抽出し, ニ9 抽出液に過酸化水素を加え放置すると結晶が析出する。エタノールから再結晶すると, mp 58.5 ~ 59.5°C で, ジフェニルジスルフィド³ mp 59 ~ 60°C と赤外・紫外吸収スペクトルが完全に一致した。

PC-1

PC-1 5.0 g を乾燥ベンゼン 300 ml に溶かし, 9 時間照射した。ベンゼンを留去後, 残りを真空蒸留すると, bp 85 ~ 93°C / 5 mmHg で無色の油 1.2 g (57%) を与える。ただちに固化するのでアルコールから再結晶すると, mp 50.5 ~ 51°C を示し, ジベンジルの標品と混融して降下はみられなかった。また赤外吸収スペクトルも完全に標品と一致した。蒸留残留物 (約 3 g) はアルコールに可溶だが樹脂状を呈し, 300°C 付近で分解する。

PC-2

PC-2 3.9 g を精製ベンゼン 350 ml に溶かし, 16 時間照射した。メチルカドミウム臭を示す反応物から窒素気流中溶媒を除去し, 減圧蒸留する。第1留分として bp 57 ~ 65°C / 0.2 mmHg, n_D^{15} 1.5420, λ_{max} 273 m μ (エタノール) の無色の液体 0.4 g をえた。これは赤外吸収スペクトル, そのヨウ化メチル付加物などが完全に標品と一致し, N,N-ジエチルチオホルムアミドであることがわかった。つぎに第2留分 bp 115 ~ 160°C / 0.2 mmHg, のものをアルミナのフロマトグラフにかけると, 石油エーテルから, 微量の白色結晶を与える。アルコールから再結晶すると mp 121.5 ~ 123°C を示す。元素分析

値は $C_{14}H_{13}$ を示し、イタウを含まない。この赤外吸収スペクトルは、1,1,4,4-テトラフェニルブタン (mp $121^{\circ}C$) によく似るが、一部異なり、その構造は現在不詳である。

CC-0

CC-0 5.0 g を 99% アルコール 350 ml に溶かし、16時間照射する。溶媒除去後蒸留して bp $73 \sim 75^{\circ}C / 0.4 \text{ mmHg}$, $\lambda_{\text{max}} 273 \text{ m}\mu$ (エタノール) の留分 1.5 g をえた。これは PC-0, PC-2 の場合と同様にして、N,N-ジエチルチオホルムアミドであることがわかった。さらに前記の紫外線照射による赤外吸収スペクトル観察により、カルボニル硫アミドを検出した。

CC-1

CC-1 3.0 g を ベンゼン 300 ml に溶かし、6時間照射した。蒸留により bp $100 \sim 130^{\circ}C / 6 \text{ mmHg}$, $n_D^{20} 1.5065$ の無色の液体約 0.5 g をえた。このものは純粋ではないが、 $C_6H_5CH_2COCH(CH_3)_2$ (A) (bp $100 \sim 102^{\circ}C / 9 \text{ mmHg}$, $n_D^{20} 1.4882$) に似る。またこの赤外吸収スペクトルは、(A) のものにほとんど一致し、さらにこの液体をアセトン水中に放置して析出した白色針晶 mp $152 \sim 154^{\circ}C$ はフェニル酢酸アミドと完全に同一物であるが、その構造はほぼ確定である。蒸留残留分は $200^{\circ}C$ 以上で分解がはじまり、bp $140 \sim 150^{\circ}C / 5 \text{ mmHg}$ の赤色油状物を与えるが、これは TETD の熱分解生成物と類似している。またさらに蒸留の際、ドライアイス冷却トラップから淡褐色の油、約 0.5 g をえた。乾燥エーテルで洗うと、白色針晶 mp $78 \sim 80^{\circ}C$ を与える。このものは別に合成した $(C_2H_5)_2NH \cdot HSCN(C_2H_5)_2$ と融臭、赤外吸収スペクトルが完全に一致した。

CC-2

CC-2 5.0 g を 99% アルコール 350 ml に溶かし、17時間照射した。反応物はナルカフタン臭を示したが、蒸留により、bp $55 \sim 57^{\circ}C / 0.2 \text{ mmHg}$, $\lambda_{\text{max}} 273 \text{ m}\mu$ (エタノール) の留分 (ヨウ化メチル付加物 mp $107.5 \sim 109^{\circ}C$) として、N,N-ジエチルチオホルムアミドを確認した以外一定の物質は単離

できなかった。

重合操作

常法により精製した MMA または スチレン に 光遮断剤をモデル化合物を溶かし、一定濃度の溶液とする。この溶液 5 ml あたを硬質ガラス管にとり、アセトニードライアイスで凍結法により窒素置換を行ない、真空で密封する。中央に東芝 SHL-高圧水銀燈 (100 W) をおき、中心より 11.7 cm の距離に円状に封管をなすべし。20~22°C の恒温室中で、33 rpm で回転させながら照射した。所定時間毎に封管をあけ、メタノール中にあけて固体分をとり、メタノールでよく洗浄、50°C で 2 日真空乾燥後、秤量して重合率を求めた。

1-3

置換 S-ベンゾイル N,N-ジメチルジチオカルバマート 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。その融点とスロフトルデータは表 1.3.1 に示した。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- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ 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 のエーテルに溶かした溶液を滴下する。反応液の色はただちに鮮やかな黄色を呈する。3 時間室温でかき混ぜた後、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 (文献値 mp 58~59°C)。二硫化炭素により分解せ

かに再結晶する = ともできる。

p-NO₂ 体, mp 82 ~ 84°C

C₁₀H₁₀N₂O₃S₂ 計算値 N 10.37%

分析値 N 10.55%

p-CH₃O 体, mp 77 ~ 79°C

C₁₁H₁₃N₂O₂S₂ 計算値 N 5.86%

分析値 N 5.98%

熱分解速度の測定

溶媒につかったニオキサンは Weissberger の方法¹⁰⁴⁾ により精製した。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、窒素を通じながら、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、吸収スプロットし、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 2)。

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

$(OD)_0$: 反応前の測定波長の吸光度

$(OD)_t$: t 時間後の "

光分解速度の測定

所定濃度の試料溶液を板ガラス石英セルに入れ、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水溶液を循環させ、3000 Å 以下の光をカットした。

光分解生成物の検索

光分解は種々の溶媒中で、前述した内部照射装置を用いて行なったが、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利した。BDTC 7.2 g を 250 ml のベンゼンにとかし、窒素気流中、10°C で

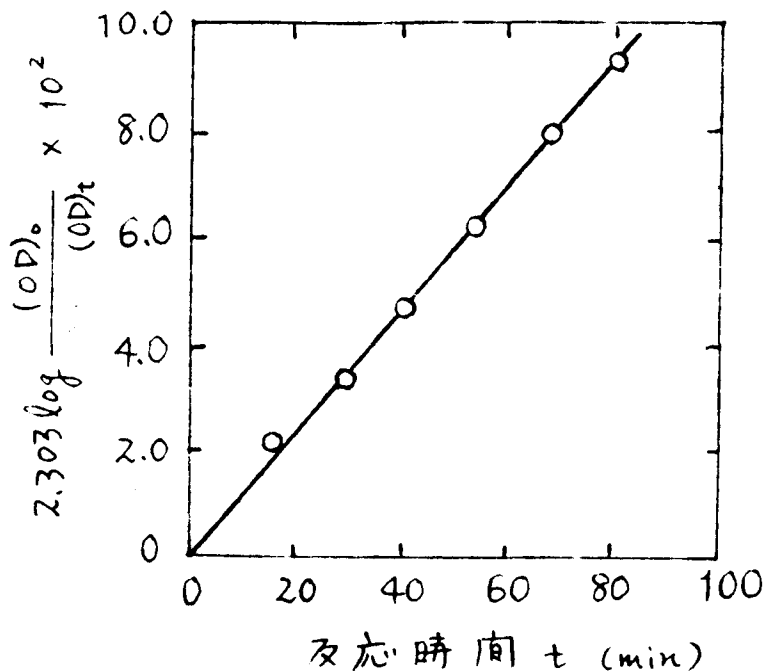


図2 BDTC の熱分解反応 (79.4°C)
 初濃度 $2.662 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

紫外線照射した。このとき、装置の端を、カセイカリの10%エタール溶液に通じ、Clark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昼夜放置すると固本(1) (0.8g)が生成する。二硫化炭素から再結晶すると、mp 128~130°Cで、ナオ安息香酸カリウムが酸化により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5mlを加え、冷蔵庫に1昼夜放置すると、固本(2) (0.9g)が生成する。この固本をクロロホ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3に示すとおり、DBDSとTMTDの混合(約1:1)とあまわれる。そこで、活性アルミナがカルムを用いて、エーテルで溶出すると、固本(3)がえられた。これはクロロホルム

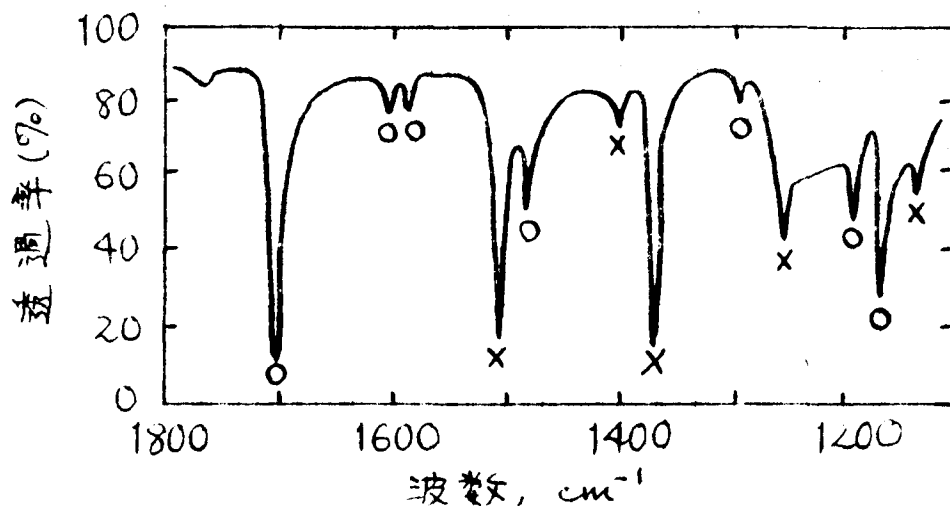


図3 固体(2)の再結晶物 (mp 115 ~ 120°C) の
赤外吸収スペクトル (CHCl₃溶液)

o: DBDSのスペクトルにみられる吸収
x: TMTDのスペクトルにみられる吸収

ルムから再結晶して mp 114 ~ 117°C, 赤外吸収スペクトルには $\nu_{C=O}$ 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もかわらず, 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, 第1に, 固体(4)がえられる。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, 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 の熱分解による, 2-エチル-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残渣は, 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 とは硫化炭素（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。こ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、構造は不明である。また、エタノール溶出分から黒褐色の樹脂状物質がえられた。

重合実験

光重合の方法は前述の通りである。一方、熱重合は光重合の場合と同様に、真空中溶封し、 60°C の油槽中に浸し、所定時間後とり出し、メタノール中に入れ、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。そして Basal, Tobolsky の式¹⁰⁵⁾を用いて、数平均重合度 \bar{P}_n を求めた。

$$\log \bar{P}_n = 3.42 + 1.13 \log [\eta]$$

1-4

0-エチル S-ベンジル サニテート (BX) の合成

Djerassi¹⁰⁶⁾ の法に準じた。塩化ベンジル 16 g をキサントニン酸カリウム 16 g をアセトン 60 ml にとがした液に室温以下で滴下した後、3時間還流反応させた。冷却後水にあけ、エーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去し減圧蒸留する。bp $148 \sim 156^\circ\text{C} / 9 \text{ mm Hg}$ の油状物 17.5 g (88.5%) を得る。この留分を再蒸留する。bp $154 \sim 156^\circ\text{C} / 9 \text{ mm Hg}$, $n_D^{16.5}$ 1.6059 (文献値 bp $145 \sim 147^\circ\text{C} / 4 \text{ mm Hg}$, n_D^{30} 1.5952)。

0-エチル S-ベンジル- α - ^{14}C サニテート (BXa) の合成

原料となる塩化ベンジル- α - ^{14}C の合成は Bergel^{5¹⁰⁷⁾} の方法に従った。

すなわち臭化フェニルマグネシウムに炭酸バリウム- ^{14}C に硫酸を滴下して発生する $^{14}\text{CO}_2$ を反応させて安息香酸- α - ^{14}C を合成し、これを LiAlH_4 で還元、次いで塩酸-塩化亜鉛で塩素化した。こうしてえた塩化ベンジル- α - ^{14}C とエチルキサントゲン酸カリウムとの反応は、前述の方法に従った。えられた0-エチル S-ベンジル- α - ^{14}C サニテート (BX2) の放射能は 7.364×10^6 c.p.m./g (1.561×10^9 c.p.m./mol) であった。

光分解生成物の単離

主生成物の単離は、前述した内部照射装置を用いた。BX 5.0 g を 350 ml の精製ベンゼンにとかし、窒素気流中、室温で、15時間紫外線照射した。照射後、窒素気流中、溶媒を追い出し、減圧蒸留した。第1留分として、(bp 130°C / 10 mmHg 以下)、約 0.1 g を得た。この留分はメルカプタン臭をもち、ヨウ素水溶液を脱色した。またこれに 3,5-ジニトロベンゾイルクロリドを反応させると、固体がえられ、エタノールから再結晶すると mp $118 \sim 119^\circ\text{C}$ の針状結晶をえた。このベンゾエートは、標品との混融、赤外吸収スペクトルの比較から、S-ベンジル 3,5-ジニトロチオベンゾエート (文献値 mp $119 \sim 120^\circ\text{C}$) に一致した。他の留分はその赤外吸収スペクトルから、未反応の BX であると確かめられた。

重合実験

光重合の方法はすでに述べた通りである。粘度測定はオストワルド粘度計を用い、 30°C 、ベンゼン溶液で行った。数平均重合度 (\bar{P}_n) は次式より求められた。

$$\text{MMA} \quad ; \quad \log \bar{P}_n = 3.420 + 1.13 [\eta]^{105)}$$

$$\text{ス+レン} \quad ; \quad \log \bar{P}_n = 3.204 + 1.37 [\eta]^{25)}$$

なお、Pepper¹⁰⁹⁾ はス+レンの式は、比較的分子量のポリマーに対して通用

用し得ることを報告している。

放射能測定

放射性ポリマーはトルエン-メタノール系で2回再沈精製した後、測定に供した。再沈によるポリマーの分別は避けることができない。Beringtonらの研究¹¹⁰⁾やArnettらの研究¹¹¹⁾によれば、2回の再沈によって、結合していない開始剤は十分除去できるといわれている。放射性炭素の分析にはParkard Tri-Carb liquid scintillation spectrometer 314-AX型をつかい、20 mlのカリウムを含むガラスでできた液体シンチレーション分光光度計用容器を用いた。1次シンチレータとしてParkard Instrument Co.のscintillation gradeの2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO) を、2次シンチレータとして、p-ビス(2-(5-フェニルオキサゾール))ベンゼン (POPOP) を使った。シンチレーション溶液として、Wako Co.のreagent gradeのトルエン1ℓに、PPO 3.50 g, POPOP 0.100 g をとかして調製した。シンチレーション溶液にポリマーをとかして、所定濃度のポリマー溶液をつくり、その20 ml をビレットで測定容器にとり、放射能を測定した。

1-5

エチル化合物の合成

PX-0

Org. Synth. 記載¹¹²⁾の0-トルイジンから0-チオクレゾールの合成法に準じて、ベンゼンジアジニウムクロリドと新たに合成したエチルキサントゲニ酸カリウム (KEX と略記) を水中で反応させ、これをエーテルで抽出、無水硫酸ナトリウムで脱水蒸留して、bp 103~106°C/0.2 mmHg、 n_D^{22} 1.6100 の黄色油状物を収率40.5%でえた。古い文献¹¹³⁾では本品はbp 155°C/16 mmHgとあるが、分解の兆候があるため、できるだけ低圧で

蒸留するのが望ましい。(以下同様)。

PX-1

前節において、BX としてすでに述べた。

PX-2

β -ブromoエチルベンゼン 18.5 g (0.1 mol), KEX 16 g (0.1 mol) を DMF 100 ml 中で 2 時間還流し、水中に投入。エーテル抽出物を乾燥蒸留した。bp 129~134°C/0.1 mmHg の留分を再蒸留して bp 136~138°C/0.1 mmHg, n_D^{21} 1.5880 の PX-2 12.7 g (56%) をえた。Djerassi¹⁰⁶⁾ によれば、bp 166~169°C/3.5 mmHg であつた。

CX-0

クロル炭酸エチル 11 g (0.1 mol), KEX 16 g (0.1 mol) をアセトン 170 ml に冷却してから溶解し、室温で 2 時間、40°C で 1 時間かきまぜ、水中に投入した。エーテル抽出物を乾燥蒸留して bp 93~95°C/0.3 mmHg, n_D^{25} 1.5209 の留分として黄色油状の CX-0 11.8 g (60.5%) をえた。古い文献に¹¹⁴⁾ bp 133°C/18 mmHg とある。

CX-1

モノクロル酢酸エチル 12.3 g (0.1 mol), KEX 16 g (0.1 mol) をアセトン 60 ml 中で、1.5 時間還流させ、以下同様の方法で bp 104~105°C/0.1 mmHg, n_D^{21} 1.5214 の CX-1 を 12.7 g (61%) えた。古い文献¹¹⁴⁾ に、bp 157°C/20 mmHg とある。

CX-2

β -ブromoproピオニ酸エチル 18.1 g (0.1 mol), KEX 16 g (0.1 mol) をアセトントリル 80 ml に溶かし、4 時間還流した。同様に処理して bp 107~109°C/0.1 mmHg, n_D^{24} 1.5178 の淡黄色油状の CX-2 9.5 g (43%) をえた。

光分解生成物の単離

本論中で述べたように、あべ29モデル化合物について、光分解生成物としてカルボニルスルフィド (COS) をスペクトル的に確認したが、その他の光分解生成物を単離するために、既述の装置を用いて、光分解反応を行った。たとえば PX-0 9.5 g をベンゼン 350 ml に溶かし窒素気流中、室温で20時間照射後、窒素気流中で溶媒を留去し、残部を真空蒸留した。大部分は、沸戻、赤外・紫外吸収スペクトルから原料と思われるものを回収したが、約半量を留去した残部をシリカゲルカラムクロマトグラフにかけ、石油エーテルで溶出すると、1.5 g の固形分がえられた。エタノールから再結晶して mp 57~59°C を示し、混融、紫外吸収スペクトルの比較から、ジフェニルジスルフィド¹⁾ があることが確認された。ほかにもエタノールで溶出される赤色油状物を少量えたが、構造は不明である。PX-1 については、前節の述べたように、ベンジルメルカプタニを光分解生成物としてえた。その他の PX-2, CX-1, CX-2 についても同様に処理して常にメルカプタン臭のある留分をえたが、結晶性誘導体²⁾ に導くことはできなかった。PX-2 の場合、クロマトグラフ処理で、石油エーテル可溶分から微量の結晶をえたが、これは1-2で述べたPC-2の光分解において単離された結晶 (mp 123°C) と同一の炭化水素であるが、構造は未決定である。

重合実験

1-2で述べた方法に準じた。

第2章

2-2

ポリスチレンの α -ブロム化 (BSの合成)¹⁾⁵⁾

ポリスチレン (以下PSと略記; 粘度分子量 9,200 の市販品。以下

同様)を四塩化炭素に溶かし、NBS および BPO を加え還流した。冷却後沈殿したコハク酸イミドを口別し、口液をメタノールにあけ、BSの沈殿を口過する。ベンゼン-メタノールで再沈殿させ、メタノールで洗浄、暗所で真空乾燥する。臭素含量はカリウス法により定量した。

CSの合成

上でえた BS および ジエチルジチオカルバミン酸ソーダ (Na₂TC と略記) を別々に DMF に溶かし、褐色共栓フラスコ中で混ぜ、ときどき振り混ぜ、所定時間 (2~4 時間) 暗所にあく。加熱の場合も、褐色フラスコ、コンデンサーを用いた。反応後メタノールにあけ、生成するポリマーをベンゼン-メタノールで再沈、真空乾燥する。イオウの定量はすべてカリウス法を用いた。

ポリスチレンのフロルメチル化 (CMの合成)

常法¹¹⁶⁾により、フロルメチルエーテル、塩化亜鉛で PS をフロルメチル化した。反応時間を変えてえたる種の CM を以下用いた。

分析値 (Cl): CM-2, 5.13%; CM-3, 7.13%; CM-4 9.35%.

CCSの合成

CM, Na₂TC を DMF 中で、CS の場合と同様に反応させて合成した。

ポリビニルアルコールのエステル化 (CVの合成)

Izard の方法¹¹⁷⁾に従って、PVA (ポリビニルアルコールの略; 平均重合度 500 の市販品) とモノクロル酢酸を氷酢酸に加え、湯浴上で激しくかきまぜながら 3 時間反応させ、水にあけて沈殿した固体を口別、水洗、真空乾燥した。

CVCの合成

CV, NaTC を DMF 中で, CS の場合と同様に反応させ, DMF-メタノールで再沈精製した。CVC は淡黄色で, DMF にはとけるが, ベンゼン, ジオキサン, クロロホルム, アセトンなどには不溶である。

BA の合成

Marvel¹¹⁸⁾ 三枝ら¹¹⁹⁾ の方法に従った。メチルアクリレートと臭素化, 次に脱臭化水素にてメチル- α -ブROMアクリレートを合成し, これをジオキサン中, BPO を触媒として重合させて合成した。こうしてえた BA の臭素含量は理論値より低く, 一部が脱臭化水素などで失われたものと考えられる。

AC の合成

BA と NaTC を DMF 中, 室温で 4~8 時間反応させた。この AC はなお相当量の臭素を含有するため, 正確な S% は定量できなかった。AC は淡黄色の粉末で, ベンゼン, アセトン, アセトニトリル, DMF などに可溶である。

酢酸セルロースのエステル化 (CAC の合成)

酢酸セルロース (酢化度 54.7%) 5 g とモノクロル酢酸 15 g とともに, 60°C で約 3 時間かくはんすると, 均一となる。次に 2.5 g の無水酢酸ナトリウムを加え, さらに 3.0 g の無水酢酸を加え, 温度を 80°C に上げ, 4 時間反応させた。冷却後, 水にかけ, 生成物を沈殿させ, 分別乾燥した。

CC の合成

CAC 0.3 g と NaTC 0.25 g を DMF 中, 60°C で 5 時間反応させた後, 水中にかけ沈殿させた。CC は, アセトン, ジオキサン, DMF に可溶で, ベンゼンでは膨潤した。

PVC と NaTC の反応 (VTC の合成)

代表的な合成例を示す。PVC (平均重合度 600 の市販品) 6.3g (0.1 mol) を DMF 100 ml に溶かし、NaTC 8.6g (0.05 mol) を DMF 40 ml に溶かした溶液を加える。反応液の温度を 60°C に上げ、5 時間かき混ぜる。冷却後ろ紙に析出した NaCl を別記し、メタノールにあげる。DMF-メタノールで再沈殿を二度行なって精製した。これらの操作は、すべて褐色容器を用い、できるだけ光をさけて行なった。生成ポリマー 9.3g をえた。置換率は 22.9 mol%。置換率は窒素分析値と、炭水素分析値より別々に計算した値、実験誤差内で一致した。

ポリエチレンジイミン (PEI) の合成と精製

新しく蒸留したエチレンジイミンを封管に入れ、ドライアイス-アセトンで冷却して触媒を加え常圧で溶封した。約 1 日かけて常温に戻し、約 4 ヶ月放置して重合を進めた。粘度は徐々に上昇していき、4 ヶ月には特別の根拠はない。(PEI-3: 触媒 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)

Polymin-P の精製 (脱水) は次のようにして行なった。i) 淡黄色の購入品をそのまま DMF に入れ練ると次第に固化してくる。DMF をエーテルに替え、これを数回繰返してから真空乾燥すると、きわめて吸湿性の白色粉末となる。ii) 購入品をベンゼン中に流し込み、煮沸により水を除去すると、黄色透明ガラス状のものを与える。購入品からの収率は 54~63% であった。比粘度 η_{sp} は 1~5% の水溶液で測定し、 $c = 1\text{g}/100\text{ml}$ における η_{sp}/c を求めて次式より、その分子量を求めた。³⁸⁾

$$\eta_{sp}/c = 2.8 \times 10^{-4} M_w$$

PEI のジチオカルバトート化 (CE の合成)

合成に関しは表 2.2.1 にまとめた。PEI を水酸化ナトリウムの水溶液に室温で二硫化炭素を滴下し、40~45°C で 2.5~3.0 時間かき混ぜた。粘

糊状反応物をエーテル、次いでメタノールで練り、これを数回繰返すと半固体、黄～赤橙色の粗CEを得た。粗CEをDMFに溶かし不溶分を除き、エーテルで再沈澱してきわめて吸湿性の黄色粉末を得た。これを精製CEとした。Clarke法³⁹⁾に基づいたCEの分析は次のようにして行なった。約200 mgのCEを精秤し反応容器に入れ、水流ポンプで軽くゆきながら、1N熱硫酸を滴下し、発生する二硫化炭素を2N KOH(メタノール) 30 mlが入った吸収塔をくぐらせた。さらに100°Cで1時間吸収させたうち、吸収液を100 mlの水でうすめ、30% 酢酸でフェノールフタリン中性とし、0.1N ヨウ素溶液で、デンプンと指示薬として滴定した。

$$\text{反応率 (mol\%)} = \frac{\text{滴定量} \times \text{ヨウ素規定度} \times 43 \times 10^{-1}}{\text{試料重量} - [\text{滴定量} \times \text{ヨウ素規定度} \times 10^{-3} \times (141 - 43)]}$$

CEのアルキル化 (CERの合成)

一例としてCEB-9の合成をあげる。粗CE-3 16.8 gをDMF 100 mlに溶かし、不溶分約5 gを口別し、残液に塩化ベンジル 21.6 gを加えると白濁を生じて少し発熱した。2時間放置後、75°Cに4時間保った。反応液を口過し、口液をメタノールにあけると、淡黄色のポリマー 10.4 gを得た。このとき食塩水数滴を加えると、沈澱が促進される。さらにクロロホルムに溶かしメタノールで再沈澱させた。分析用には3回再沈澱を行なった。CEBuの場合にはメタノールにあけても固化しにくい。エーテル中で練ると固化し、クロロホルム-エーテルで再沈澱させた。

グラフト共重合実験

操作は前述したジチオカルバメート類を融媒とするMMAの光重合の場合と全く同じである。すなわち、幹ポリマーを暗所²⁾ 5 mlのモノマー (MMAあるいはスチレン) に溶解した後封管し、同じ装置で光重合させた。重

合後マタノールにあけて混合ポリマー (TP) を口廻し。以後本論中に記したようにそれぞれ各ポリマーを分別し、グラフト効率を求めた。分別溶媒は各ポリマーの溶解性とその赤外吸収スペクトルより検討して選んだ。

感光度試験

増感剤として用いたベンゾインメチルエーテルは、ベンゾインを塩化水素と飽和したマタノール中で還流して合成した。mp 48~49°C。

架橋剤として用いたジエチレンジグリコールジメタクリレートは、ジエチレンジグリコールと無水マユフリル酸を硫酸触媒のもとにベンゼン共沸法で合成した。bp ca. 150°C / 4 mmHg。

感光度の測定は次のように行った。所定の割合でポリマー、増感剤、架橋剤を含むベンゼン濃溶液を調製し、ポリマー量 20~50 mg を含む溶液をピペットでとり出し、水平に回転してうるす滑面鉛板 (75 x 60 mm) 上に流し、均一なフィルムにする。暗所で乾燥後、密度 0.05 ~ 3.05 に 11 段階をもつ Eastman Kodak 社製 グレースケール (Photographic Step Tablet NO. 1A) をあてて、10 cm の距離から東芝 SHL 高圧水銀燈 (100W) で所定時間照射した。露光後ベンゼンをふりかけ、現像した結果の不溶化した部分 (垂鉛板の色調観察) のグレースケール段数を読んだ。

2-3

PPX の合成

2-2 でえた BS と適量のエチルキサンチン酸カリウム (KEX と略記) を反応させて、表 2.3.1 の結果をえた。PPX の一例としてその合成法を記す。

BS 3 g (Br 3.1 mmol を含む) を褐色容器中で DMF 35 ml に溶かし、KEX 1.5 g (9 mmol) を DMF 15 ml に溶かした溶液を加え、室温で

ときどき振りまぜながら、19時間放置した。生成したNaClをろ別し、ろ液をメタノールにあけ析出したポリマーをベンゼン-メタノールで再沈殿精製した。真空乾燥して粉末状ポリマー2.6g、銀細法によりS含量3.1%を得た。反応温度が70°C以上の場合は反応中に硫化水素の臭気が発生した。前節で述べたBSとNaSCSN(C₂H₅)₂の場合と異なり、ときには反応中は全体が均一に溶解して、こもこもメタノールにあけ2析出させたポリマーはもうDMFなどに不溶となる現象がある。(PPX-6)。また場合によっては、再沈操作中に、乳濁化し口廻が困難となるが、微量の塩酸を添加すると、固形分が凝集し口廻し易くなる。DMF-メタノール、THF-水も再沈殿に利用できる。PPXは一般に水、アルコール、石油エーテル、アセトニトリルに不溶で、ベンゼン、DMF、THF、フロロホルム、MMAに可溶、ジオキサニには可溶の場合と膨潤の場合とがある。

PPXの合成

2-2で合成したCMを用い、塩素分析基に基づき約2倍モルのKEXとPPXと同様の方法でDMF中で反応させた。反応後メタノールにあけ析出したポリマーをDMF-メタノール水で再沈殿、真空乾燥する。反応条件にかなり敏感で、しばしば反応中にゲル化する。結果の数列を表2-3-2に示した。PPXはDMF、ベンゼン、MMAに可溶で、フロロホルムに膨潤、水、メタノール、アセトニトリルに不溶である。

グラフト共重合実験、感光度試験

ともに既述した方法に従った。グラフトポリマーの分別法は、図2-3-2に示した。

第3章

3-21,2-ジクロロエタンとジメチルジチオカルバミン酸ソーダと9第モル反応——β-クロルエチルジチオカルバメートの合成の試み

これに関しは次章4-2で詳述するが、期待したβ-クロルエチルジチオカルバメートがえられぬことを示すために、その一例を述べる。1,2-ジクロロエタン 39.0 g (0.40 mol) を 80 ml のエタノールに溶かした液に、ジメチルジチオカルバミン酸ソーダ 72.0 g (0.40 mol) を 120 ml のエタノールに溶かした液を加え、55°C で 6 時間かくはんする。冷却後、沈殿した NaCl を分別し、口液を減圧下で濃縮した後、300 ml の冷水中にかけると、エチレンジス(ジメチルジチオカルバメート) (IV₂), 4.2 g が析出する。これを口過した後、口液に過塩素酸ナトリウム 45 g を加え、しばらくかくはんすると、白い沈殿として 2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラウリウム塩 62.0 g (62%) が生成する。これをアセトンから再結晶、mp 179 ~ 181°C.

$C_5H_{10}ClNO_4S_2$ 計算値: C, 24.24; H, 4.08; N, 5.66%.

分析値: C, 24.48; H, 4.18; N, 5.58%.

エチレンジス(N,N-ジアルキルジチオカルバメート) (IV) の合成

本研究で合成した5種のエチレンジス(ジチオカルバメート) (IV) はすべて1,2-ジクロロエタンとその2倍モルの相当するジアルキルジチオカルバミン酸塩を DMF 中で反応させて好収率でえられた。このとき、ジメチル-エチル-, ジ-n-プロピル-, およびジ-n-ブチル-ジチオカルバミン酸塩はナトリウム塩の形で用いたが、ヒンパリジチオカルバミン酸塩はそのヒンパリジウム塩の形で用いた。えられたエチレンジス(ジチオカルバメート) (IV) の収率とその物理的性質は表3-2-1に示した。

合成例としてジエチル体 (IVb) の場合を記す。DMF 80 ml にジエチル

ジチオカルバミン酸ソーダ 41 g (0.20 mol) と 1,2-ジクロロエタン 10 g (0.10 mol) を溶かし、50~55°C で 6 時間かくはんする。冷却後、反応液を多量の冷水中に注ぐと、白い沈殿としてエチレンビス(ジエチルジチオカルバメート) (IVb) 31 g (95%) をえる。ベンゼンから再結晶して mp 93~95°C (文献値 94~95°C)。

S-ビニル N,N-ジアルキルジチオカルバメート (I) の合成

式 2 の S-ビニルジチオカルバメート (I) は相当するエチレンビス(ジチオカルバメート) (IV) の真空熱分解法によって合成された。その収率、物理的性質を表 3.2.2 に示した。

合成例として、S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバメート (I_b) の場合をあげる。IV_b 15 g を蒸留フラスコに入れ、これを 95°C まで加熱して融解させた後、窒素を通じながら、減圧 (3 mmHg) にし、徐々に 230°C まで加熱する。IV_b は徐々に分解して生成物 S-ビニル (I_b) が沸騰 93~97°C を示しながら、ガス状物質とともに留出してくる。このガス状物質はドライアイス-アセトン浴中のトラップ内で凝集される。留出した I_b を再蒸留する。収率 95%。bp 93~94°C / 1 mmHg, n_D^{27} 1.5862 (文献値 92~93°C / 2 mmHg, n_D^{25} 1.5942)。

トラップ中に凝集したものにエーテルを加えると、白色結晶がえられる。これは標品との混融、赤外吸収スペクトルの比較から、ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアミノウムであると確かめられた。

なお本論中に述べたように、ジメチル体では少々様子が異なり、留出した S-ビニル (I_a) を放置すると、その留分より結晶 (mp 77~78°C) が析出してくる。これは TMTD の熱分解によって別途合成してえたテトラメチルチオ尿素 (mp 77~78°C) であると、混融、赤外・紫外吸収スペクトルの比較から判明した。

重合実験

S-セニルジチオカルバメート (I) の単独重合は、開始剤として AIBN (1 mol%) を用い、塊状で行った。すなわち重合封管に精製した I を入れ、所定量の AIBN をこれに溶かし、真空溶封し、80°C の油槽中に 25 時間浸した後、メタノールにあげ、ポリマーを析出させ、口通乾燥して収量を求めた。DMF-メタノール系で再沈精製した後、N 分析、粘度測定を行なった。(表 3-2-3)。

S-セニル N,N-ジエチルジチオカルバメート (Ib) とスチレンとの共重合も開始剤として AIBN (0.46 wt%) を用い、塊状で行なった。すなわち、重合封管に所定量の Ib, スチレン, AIBN を入れ、真空溶封した後、60°C の油槽中に所定時間浸して重合させた。このとき重合率が 10% 以下になるように注意した。重合後、メタノールにあげ、共重合体を析出させ、口通乾燥後秤量して収量を求めた。DMF-メタノール系で再沈精製した後、N 分析を行ない、その共重合体組成を算出した。(表 3-2-4)。

3-3

ジチオカルバミン酸塩類

本研究で触媒として主に用いた N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム (MDTC) は、その市販品をクロロホルムで数回洗った後、真空乾燥して使用した。Clarke 法³⁹⁾に従ってそのジチオカルバメート含量を定量した結果、そのナトリウム塩には 1 分子当り、2 分子の結晶水を含むことがわかった。

用いたその他のジチオカルバミン酸塩は市販品をそのまま特別精製することなしに真空乾燥して用いた。

エポキシド類および溶媒

エチレンオキサイド (EO) および "プロポキシ" オキサイド (PO) は市販のホニベより、一たん酸化させた後、固体カ性カリ土で蒸留して脱水した。エチレンオキサイド、エポフロリドリン (EPOL) は市販品を蒸留した後、使用した。

用いた種々の溶媒は、そのその文献記載の方法に準じて、脱水・精製した。

重合操作と重合体の単離

所定量の精製したエチレンオキサイド (EO), 溶媒, MDTC を -78°C で重合用硬貨ガラス封管中に入れ、溶封する。これを 30°C に調節した振とう式恒温槽中に浸し、所定時間反応させる。重合後、反応管をドライアイス-アセトン浴に入れて冷却し、開封する。未反応の EO は、反応管を水浴上で加熱すると蒸発し、容易に除去できる。このときの重量減少より、重合した EO 量が求められる。

重合物の単離は次のようにして行なった。おなわち、未反応の EO を除去した反応液に約 80 ml の無水ベンゼンを加えると、固体が析出して液がにごる。そこで用心分離器を用いてこの固体を完全に沈殿させ、えりした透明な液を減圧下 (約 1 mmHg), 80°C まで加熱して、ベンゼン、重合に用いた溶媒を完全に除去すると、粘稠な (時には半固体状の) 残渣をえる。この残渣を所定濃度のジオキサン溶液として、 30°C でオストワルト粘度計を用いて、その粘度を測定し、次に示す Glee S によって提出された式より生成重合体の分子量を求めた。^{52b)}

$$[\eta] \text{ (ml} \cdot \text{g}^{-1}\text{)} = 0.083 M^{0.59} \quad (M: \text{分子量})$$

この式はホリエチレンオキサイドの分子量が 300 ~ 5100 の範囲で適用可能な式である (その精製には問題があるか) と思われる。

EPCLとMDTCの反応

溶媒としてDMFあるいはDMSOを用いて反応させたが、(表3.3.6) DMFの場合を例として記す。EPCL 4.7g (0.05 mol)をDMF 15 mlにとかした液に、MDTC 15g (0.08 mol)をDMF 35 mlにとかした液を室温で少しずつ滴下する。このときかなりの発熱がみとめられる。反応液を室温で19時間かくはんする。反応の進行とともにNaClの沈殿が生成する。反応後、析出したNaClを分別し、(NaClの生成量 2.8g, 0.05 mol)、母液を激しくかくはんしながら水中にかけると、白い沈殿が生ずる。これを室温で乾燥すると白色粉末として8.3gを得る。この生成物はDMF-水系で再沈精製した後、元素分析した。(表3.3.6参照)。

第4章

4-2

1,2-ジフロロエタンとN,N-ジメチルジチオカルバミン酸ソーダとの反応
—生成物の単離・定量

表4.2.2に示した通り、6種の溶媒中で行ったが、一例としてエタノールを用いた場合を述べる。

ジメチルジチオカルバミン酸ソーダ 17.9g (0.10 mol)をエタノール 30 mlにとかした液に、1,2-ジフロロエタン 9.8g (0.10 mol)をエタノール 20 mlにとかした液を60°Cに保ちながら、15分位かけて滴下する。反応液は発熱を伴って、徐々に黄色から濃橙色にかわり、やがて色はもと9黄色となり、NaClの析出とともに色は消えてゆく。反応はかくはんしながら6時間行う。反応後、反応液を400~500 mlの冷却水に注ぐと、エチレンジス(N,N-ジメチルジチオカルバマート)(IV)が析出する。これを室温で乾燥後秤量する。

一方、 H_2O をエーテル抽出して、そのエーテル層を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧蒸留すると、まず沸点 $81\sim 82^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$ で N,N -ジメチルチオカルバマート (VI) がえら出、ついでさらに減圧にすると沸点 $84\sim 87^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ で β -メルカプトエチルチオカルバマート (VII) が抽出される。それぞれを秤量する。

次にその水層を1ℓの秤量ビンに入れ、水を加えて丁度1ℓとし、その100mlをとり出し、これに過剰のテトラフェニルホロニウムを加えると2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニリウム塩 (Vc) が白い沈殿としてえら出る。これを口過、乾燥後秤量する。

Vc (アセトニトリルから再結晶) mp. $134\sim 136^\circ\text{C}$

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{BNS}_2$ 計算値: C 74.51; H 6.47; N, 3.00%
分析値: C 74.81; H 6.50; N, 3.22%

2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニリウム塩 (Vb) とジチオカルバミニニ酸ソーダ (II) との反応

Vb 12.4 g (0.05 mol) と II 13.4 g (0.06 mol) を DMF 30 ml にとかし、 60°C で5時間反応させた後、冷水に注ぐと、エチルニヒスジチオカルバマート (IV) が沈殿としてえら出る。収率96%。
他の溶媒についても同様に行なう、同結果をえた。

ジチオカルバミニニ酸ソーダ (II) とそのニッテル塩との検量線の作成

$\text{Na}_2\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) を 0.002 mol から 0.012 mol の範囲で5点の値を秤量し、これらをおおむね DMF 10 ml にとかす。その溶液を過剰 (約 30~40 ml) の水にあげ、これに約 20 ml の飽和塩化ニッテル水溶液を加え、緑色の沈殿 ($\text{Ni}(\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2)_2$) をうる。この沈殿をあらかじめ秤量したガラスフィルター (No. 4) で口過し、 40°C で減圧乾燥後、秤量して、その沈殿量を求める。1 mol のナトリウム塩 (II) から、0.5 mol のニッ

ケル塩が生成する = となる。実際に検量線を描くと、図4の如く、理論通り2:1の比で直線がえられ、この方法により2ジチオカルバマートイオンがたしかに定量できる = とがわかった。

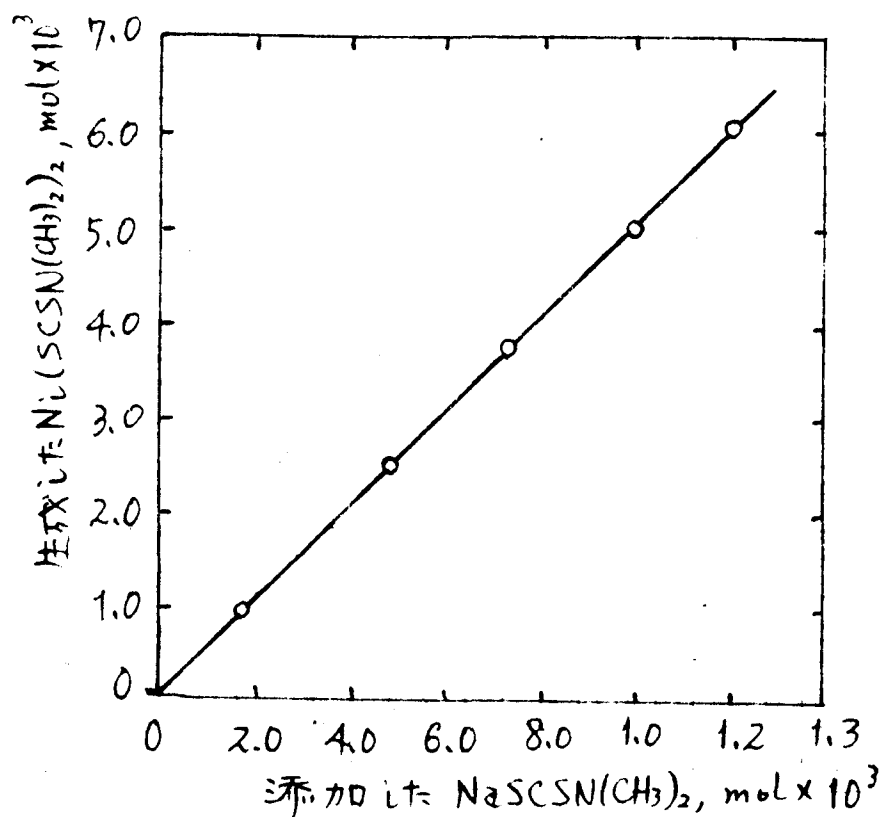


図4. 検量線

2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオウラム塩(Vb)とジチオカルバミ
ニ酸ソーダとの反応の測定

カルボウラム塩(Vb)を0.200g、ジチオカルバミニ酸塩(II)を0.145gを精秤し、それぞれを沸き器30mlと20mlにとかしたものを4~5組つくる。これを60°Cに調整した恒温槽中に浸した後、両液を混合する。混合が終わった瞬間を $t=0$ として時間をはかりはじめ、一定時間毎にとりだし、氷を浮かした水中にあげ反応を停止させる。(このとき、反応が進んでくると、IVの白い沈殿が析出する。)これをガラスフィルターでろ別した後、液に過剰の飽和塩化ニッケル水溶液を加えて、ニッケル塩を沈殿させる。

あらかじめ秤量したガラスフィルターで口直し。ガラスフィルターと共にその沈殿を 40°C で減圧乾燥した後、秤量してそのニッケル塩量を求める。

恒温槽は、振動式のものを、反応中は反応液を一定の速度で振動させる。恒温槽の温度精度は、 $60^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ である。

DMF 中では、反応が速いので、測定時間は5分～40分であったが、反応が遅いジチオカルバミン酸ソーダでは22分～60分、エタノールでは20～120分であった。初濃度はおなじの場合、 0.0162 mol/l となっていた。

DMF 中での結果を例として表1に示す。

表1. DMF 中での Vc と II の反応 (60°C)

反応時間 (min)	生成ニッケル塩 (g)	$1/a-x$	速度定数 k_6 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$)
5	0.113 ⁵	66.4	} 40.9×10^{-3}
12	0.084 ⁰	88.9	
30	0.055 ⁰	135.7	
40	0.044 ⁵	157.2	

n-塩化ブチルとジチオカルバミン酸ソーダ (II) の反応の速度測定

n-塩化ブチル 0.1157 g を注射器を使って、精秤し、これを 15 ml の溶媒にとかす。一方、ジチオカルバミン酸ソーダ (II) を 0.2330 g はかりとり、溶媒 10 ml にとかす。こゆらと4～5組つくり、先のカルボニウム塩 (Vc) と II の反応と同様に測定する。初濃度はおなじの場合、 0.050 mol/l となっていた。

エタノール中での結果を例として表2に示す。

表2 エタノール中での n-BuCl と II の反応 (60°C)

反応時間 (min)	生成ニッセル塩 (g)	$1/a-x$	速度定数 k_d ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$)
10	0.275 ⁵	21.7	} 0.4×10^{-3}
20	0.271 ⁷	22.0	
30	0.260 ⁸	22.9	
50	0.263 ⁰	22.7	

4-3ポリ塩化ビニル (PVC) と NaSCSN(C_2H_5)₂ (NaTC) の反応

PVC (数平均重合度 $\bar{P}_n = 400$) 7.50 g (0.12 mol) と NaTC 10.3 g (0.06 mol) を DMF 170 ml に溶かし、40°C (± 0.5) に調節した恒温槽中でかくはんしながら反応を行う。一定時間毎に、25 ml をセパレットでとり出し、メタノール中に入れて、生成ポリマーを析出させる。これをろ過乾燥後、DMF-メタノール系で再沈精製した後、よく乾燥し、燃焼法により、その酸素含量を求め、反応率を計算した。結果は表4.3.1にまとめられている。

塩化ビニル (VCl) と S-ビニル N,N-ジエチルジチオカルバト(SVT) の共重合

モノマー SVT は、先述したエチレンビス (N,N-ジエチルジチオカルバト) の熱分解によって合成した。

次に共重合実験の方法をあげる。まず VCl ポンベに 20% NaOH 水溶液洗條ビンヒロードライム塔を接続し、ドライアイス-アセトン浴で冷却した容器中に VCl を液化させる。これを真空系にのみ、ロードライム

塔を経て蒸留した後、あらかじめ所定量の SVT と AIBN を入れた重合封管中に VCl を所定量液化させる。そして、これを真空系から抜き、真空のまま溶封する。こうして溶封した重合封管を 45°C の恒温槽中に浸し、所定時間重合させる。重合後、ドライアイス-アセトン浴に封管を入れ、注意深く開封する。そして、この反応液をメタノール中に注ぎ、共重合体を沈殿させる。口週・乾燥後、DMF-メタノール系で再沈精製し、燃焼法により、このイオウ含量を求め、共重合体組成を算出した。結果は表 4-3-21 にまとめられている。

VCl-SVT 共重合体と NaTC の反応

方法は前述した PVC と NaTC との反応と同じであるが、共重合体と PVC との NaTC に対する反応性を同一条件下で比較するため、共重合体中の SVT 含量に等しい mol^数 の NaCl を反応液中に添加した。反応後、反応液をメタノール中に分け、反応生成物を析出させ、DMF-メタノール系で再沈精製した後、イオウ分析に供した。

第5章

5-2

2-ジアルキルアミノ-1,3-ジチオラニリウム塩(I)の合成

1,2-ジクロルエタンとジアルキルジチオカルバミニニ酸ソーダとの反応(方法A)による合成は、ジメチルアミノ^(Ia)体について3章3-2で述べた。ジエチル体(Ib)も同様に合成され、その収率、物理的性質などは表 5-2-1 に示した。

方法Bは Kennard の方法⁶⁴⁾ に準じた。まず、エチレンクロルヒドリンと $\text{NaSCSN}(\text{CH}_3)_2$ から、 β -ヒドロキシエチルジチオカルバミン酸、bp $158\sim 162^{\circ}\text{C}/0.1\text{mmHg}$ (文献値²⁰⁰⁾ bp $161^{\circ}\text{C}/0.1\text{mmHg}$ を合成

いた。次に、ニグヒドロキニジチオカルバマート 25.8 g (0.15 mol), p-
 トルエンスルホニルクロリド 33 g, トリエチルアミン 27 ml をベンゼン
 150 ml に溶かし、室温で 10 時間反応させる。反応が進むにつれて沈殿が
 生成する。更にベンゼン還流下、5 時間反応させた後、反応液は 20%
 NaClO₄ 水溶液を 200 ml 加えると、2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオウニリ
 ウム過塩素酸塩 (Ia) を 7.5 g (21%) をえた。

カルボニウム塩 (Ia, b) と水との反応

Ia 0.2 g (0.025 mol), トリエチルアミン 1.0 g (0.01 mol), 水
 1.0 g (0.05 mol) を DMF 15 ml に溶かし、100°C で 3 時間反応させた
 後、水中にエーテル抽出する。エーテル層を乾燥 (Na₂SO₄) 後、減圧蒸
 留すると、β-メルカプトエチルチオカルバマート (IIa), bp 80~87°C
 /2mmHg, を 1.2 g えた。

IIa と水と同条件で反応させて、IIb, bp 116~118°C/2mmHg, 2.0 g をえた。

カルボニウム塩 (Ia, b) とナトリウムエトキシドとの反応

Ia 12.5 g (0.05 mol), ナトリウムエトキシド 10.2 g (0.15 mol)
 とジオキサニ 70 ml 中に懸濁させ、窒素気流中、2 時間還流させた後、水
 中にエーテル抽出する。エーテル層を水洗・乾燥 (Na₂SO₄) 後、減圧蒸
 留すると、エチルジメチルチオニカルバマート (IIIa), bp 81~82°C/10
 mmHg, 3.5 g (52%) をえた。

Ib 同様: 反応させて、IIIb, bp 99~101°C/13 mmHg を 82% の収率で
 えた。

カルボニウム塩 (Ia, b) とナトリウムエチルメルカプタドとの反応

Ia 12.5 g (0.05 mol), ナトリウムエチルメルカプタド 4.2 g (0.05
 mol) を DMF 40 ml に溶かし、70°C, 5 時間反応させた後、水中にエー
 テル抽出する。エーテル層を乾燥 (Na₂SO₄) 後、減圧蒸留すると、

β -エチルチオエチルジチオカルバマート (IVa), bp 67~68°C/0.14 mmHg
 & 3.6 g (36%) えた。

$C_7H_{15}NS_3$ 計算値: C, 40.19; H, 7.23; N, 6.70%
 分析値: C, 39.82; H, 7.53; N, 6.99%

同様に Ib 14.0 g (0.05 mol) を反応させると, bp 84~86°C/0.4
 mmHg の留分が 4.8 g えた。この留分は大部分 β -エチルチオエチルジチオ
 カルバマート (IVb) であり、たが、少量の S-セニルジチオカルバマートが混
 入していることが 210°C から確認された。

カルボニウム塩 (Ia, b) とナトリウム p-トリルチオカプロチドとの反応

Ia 6.3 g (0.025 mol), ナトリウム p-トリルチオカプロチド 4.0 g
 (0.027 mol) を DMF 40 ml に溶かし、70°C, 5 時間反応させた後、水
 中にあつち塩化炭素で抽出する。次に四塩化炭素層を乾燥後、減圧で四塩
 化炭素を留去すると、淡黄色油状物が残る。これは冷却すると固化する。

β -p-トリルチオエチルジチオカルバマート (IVa) & 5.7 g (77%) える。
 エタノールから再結晶。 mp 48~49°C

$C_{12}H_{17}NS_3$ 計算値: C, 53.13; H, 6.32; N, 5.16%
 分析値: C, 52.86; H, 6.25; N, 4.95%

Ib 10.4 g (0.042 mol), このチオカプロチド 5.5 g (0.037 mol) を
 DMF 40 ml に溶かし、同様に反応させると, bp 165~170°C/0.6 mmHg
 の IVb 6.5 g (59%) える。

$C_{14}H_{21}NS_3$ 計算値: N, 4.68%
 分析値: N, 4.82%

カルボニウム塩 (Ia, b) とジチオカルバジニ酸-1-チドとの反応

Ia と $NaSCSN(CH_3)_2$ との反応については、前章 4-2 で述べられて
 いた。ここでは Ib と $NaSCSN(CH_3)_2$ との反応について述べる。

Ib 2.8 g (0.01 mol), $NaSCSN(CH_3)_2$ 1.8 g (0.01 mol) を DMF

25 mLにとかし、50~55°C, 4時間反応させた後、水中にかけると、IVc 2.5 g (92%) が析出する。エタノールから再結晶 mp 102~103°C

$C_{10}H_{20}N_2S_4$ 計算値: C, 40.54; H, 6.80; N, 9.46%

分析値: C, 40.42; H, 6.92; N, 9.11%

カルボニウム塩 (Ia, b) とアニリナーゼとの反応

Ia 12.5 g (0.05 mol), NaCN 7.5 g (0.15 mol) を, DMF 50 mLに溶かし 60°C, 4時間反応させると、反応液は徐々に黄色となる。反応後、水にかけ、エーテル抽出し、エーテル層を乾燥(Na_2SO_4)後、減圧蒸留すると、黄色の2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラン (VII), bp 114~116°C/3 mmHg, 5.2 g (64%) をえた。再蒸留して bp 102°C/0.25 mmHg.

$C_6H_{10}N_2S_2$ 計算値: N, 16.09%

分析値: N, 15.69%

Ib 14.0 g (0.05 mol) を同様に反応させると、bp 83~85°C/0.2 mmHg の物 4.8 g をえた。これは本論中に述べたように、Iaの場合のようには、ジチオラン誘導体にならないとしかスペクトル的にたしかめられなかった。

カルボニウム塩 (Ia) とアニリンとの反応

Ia 6.2 g (0.025 mol), アニリン 5.0 g を, DMSO 40 mLにとかし、80°C, 3.5時間反応させた後、水中にかけ、エーテル抽出する。エーテル層を乾燥(Na_2SO_4)後、エーテルを未反応のアニリンを留去すると、2-フェニルイミノ-1,3-ジチオラン (VIIIb), 3.6 g (73%) をえる。冷却すると固化し、エタノールから再結晶。mp 47~48°C

$C_9H_9NS_2$ 計算値: C, 55.38; H, 4.65; N, 7.19%

分析値: C, 55.48; H, 4.89; N, 7.00%

カルボニウム塩 (Ia) とp-トルイジンとの反応

Ia 6.2 g (0.025 mol), p-トルイジン 5.0 g を DMSO 40 mLにとかし、アニリンの場合と同様に処理すると、固体物 4.5 g をうる。これは

冷却しても固化しない。スロフトル的に 2-p-トリルイミノ-1,3-ジチオラン (VIIIb) であることが確かめられた。このエタノール溶液に 6N-HCl のエタノール溶液を加えると、VIIIb の HCl 塩が析出する。エタノールから再結晶 mp 209 ~ 211°C

$C_{11}H_{11}ClNS_2$ 計算値: C, 48.89; H, 4.92; N, 5.73%

分析値: C, 48.52; H, 4.97; N, 5.62%

カルボニウム塩 (Ia, b) と トリエチルアミン との反応

Ia 12.5 g (0.05 mol), トリエチルアミン 6.0 g (0.06 mol) を DMSO 50 ml に溶かし、60°C で 5 時間反応させた後、水中にかけ、エーテル抽出する。エーテル層を乾燥 (Na_2CO_3) 後、減圧蒸留すると、5-ヒール ジメチルジチオカルバマート (Xa), bp 101 ~ 105°C/5 mmHg, 2.0 g を得た。この N 分析値は、表 5.2.6 に示した通り計算値と一致した。

Ib も同様に反応させると、Xb, bp 80 ~ 84°C/0.1 mmHg, 2.2 g を得た。

$C_7H_{13}NS_2$ 計算値: C, 47.99; H, 7.48; N, 8.00%

分析値: C, 48.23; H, 7.86; N, 7.96%

5-3

2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオアピリウム塩 (XIII) の合成

1,3-ジプロピルプロパン 26.0 g (0.13 mol), $N_2S_2CSN(CH_3)_2$ 20.0 g (0.17 mol) をエタノール 75 ml に溶かし、60°C, 6 時間反応させた後、大部分のエタノールを減圧で除去し、100 ml の冷水中に注ぐと、白色置換体 XV (n=6) が析出し、これを口過する。(4 層 2.4 g)。エタノールから再結晶 mp 108 ~ 109°C

$C_9H_{18}N_2S_4$ 計算値: C, 38.26; H, 6.42; N, 9.92%

分析値: C, 38.25; H, 6.61; N, 9.87%

一方、口液をエーテル抽出し、その水層に $NaClO_4$ 水溶液を加えると、カルボニウム塩 XIII, 8.0 g (27%) が析出する。メタノールから再結晶 mp 97 ~ 99°C

$C_6H_{12}ClNO_4S_4$ 計算値: C, 27.53; H, 4.62; N, 5.35%
 分析値: C, 27.73; H, 4.68; N, 5.59%

2-ジメチルアミノ-1,3-ジチエパニリウム塩 (XIV) の合成

1,4-ジクロロブタン 26.5 g (0.21 mol), $NaS(SN(CH_3)_2)$ 36.0 g (0.20 mol) をアルコール 75 ml にとかし、前と同様に処理すると、白色の置換体 XV (n=7) が 12.4 g 得られた。エタノールから再結晶。
 mp 112 ~ 113°C

$C_{10}H_{20}N_2S_4$ 計算値: C, 40.54; H, 6.80; N, 9.46%
 分析値: C, 40.09; H, 6.95; N, 9.71%

一方、水層に飽和 $NaClO_4$ 水溶液を加えると、油状物が分離し、冷室に放置すると固体が析出し、カルボニウム塩 XIV, 約 4.0 g 得られた。これはかなり吸湿性で、エーテルで洗浄後、真空中より乾燥した。mp 58 ~ 60°C。N 分析結果は表 5.3.1 に示したように満足であった。

ジメチルアミノ-ビス(メチルチオ)カルボニウム塩 (XVI) の合成

$CH_3S(SN(CH_3)_2)$ 13.5 g (0.10 mol) に、ジメチル硫黄 12.6 g (0.10 mol) を加え、60°C に加熱すると、発熱を伴って、反応が激しく進む。これを冷却して 100°C をこえないようにする。発熱が止まった後、更に 90 ~ 100°C で 1 時間加熱を続ける。冷却後、反応液に $NaClO_4$ 水溶液を加えると、カルボニウム塩 XVI が析出する。これをろ過し、エーテルで洗い、収量 19.0 g (76%)。エタノールから再結晶 mp 84 ~ 86°C。

$C_5H_{12}ClNO_4S_2$ 計算値: C, 24.05; H, 4.85; N, 5.61%
 分析値: C, 23.73; H, 4.68; N, 5.13%

カルボニウム塩 XIII および XIV とジチエパニリン酸ソーダとの反応

XIII 0.50 g (0.002 mol), $NaS(SN(CH_3)_2)$ 0.37 g (0.002 mol) を DMF 5 ml にとかし、60°C で 4 時間反応させた後、水中にかけると、置換体 XV (n=6) が析出する。収量 0.43 g (78%)。

同様に XIV と $NaS(SN(CH_3)_2)$ と反応させると、 XIV ($n=7$) がほぼ定量的にえられた。

種々のカルボ-ウム塩と ΘOH との反応の動力学実験

種々の pH 値を有する緩衝溶液 (Clark-Lubs) を調整する。そして一定 pH 値を有する溶液に試料となるカルボ-ウム塩を溶かし、その極大吸収波長における吸光度が 0.7 ~ 1.2 を示すようにする。こうして調整した試料液を分光光度計用の石英セルに入れ、このセルを $30^\circ C (+0.1)$ の恒温槽中に浸し、所定時間毎に、その極大吸収波長における吸光度を測定して、カルボ-ウム塩の減少を追跡した。その擬一次速度プロットの一例を図 5 に示す。こうして種々の pH 値の緩衝溶液中で同様の実験を行い、本論中で述べた方法で ΘOH との反応の二次速度定数 (k_2) を求めた。

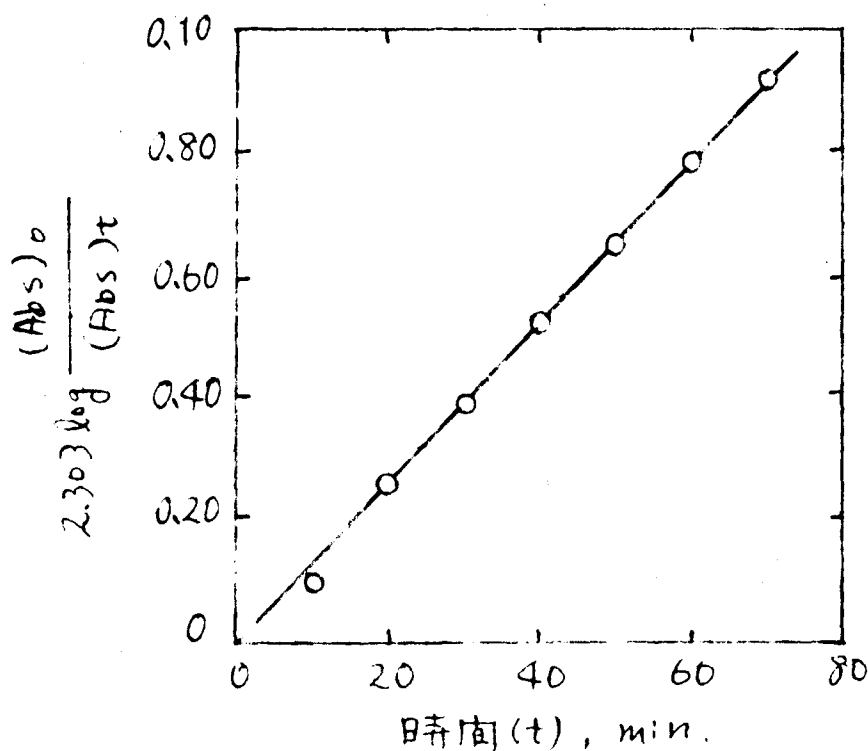


図5. カルボ-ウム塩 XIV の擬一次反応プロットの一例
 (30°C)
 } pH = 8.48
 } 測定波長 262 mμ

種々のカルボニウム塩と $\text{NaSCN}(\text{CH}_3)_2$ との反応の重化学実験

これは先に4-スズ9ハット、2-トリメチルアミノ-1,3-ジメチルオウロウ
 4塩 (Ia) と $\text{NaSCN}(\text{CH}_3)_2$ との反応に同じ2行った方法に準じた。但し、
 用いた溶媒はすべてDMFで、反応温度は30°Cである。

5-4

トリメチルアミノ-ビス(メチルチオ)カルボニウム塩 (XV) の合成

XVの合成に同じにはすべて5-3のハット。

カルボニウム塩 XV と水との反応

XV 12.5g (0.05 mol), 水 1.0g (0.05 mol), トリエチルアミン 5.0g
 (0.05 mol) をジオキサン 50 ml 中に入れ、80°C, 6時間かくはんする。反応
 後、水にあけエーテル抽出し、エーテル層を乾燥後、減圧蒸留すると、チ
 オールカルバメート XXVII, bp 91~92°C/31~32 mmHg, 62%の収率を得る。

カルボニウム塩 XV とナトリウムメトキドとの反応

XV 12.5g (0.05 mol), ナトリウムメトキド 8.0g (0.15 mol) を
 ジオキサン 70 ml に懸濁させ、70°C, 2時間かくはんする。以後上と同様
 に処理して XXVII を 69%の収率でえた。

カルボニウム塩 XV とニアンイリダーとの反応

XV 12.5g (0.05 mol), ニアンイリダー 7.5g (0.15 mol) と DMF
 50 ml にとかし、60°C で5時間反応させた後、弱アルカリ水中にあけ、数
 時間放置する。次にエーテル抽出し、エーテル層を乾燥後、減圧蒸留すると、
 XXIX, bp 39~41°C/1 mmHg, 4.4g (90%) をえた。

カルボニウム塩 XV とトリウムエチルメルカプタートの反応

XV 20.0 g (0.08 mol), トリウムエチルメルカプタート 5.0 g (0.05 mol) をジエチルエーテル 50 ml (中に懸濁) に加え、窒素気流中、 50°C で 5 時間反応させた。後水中に投入し、よくよくエーテル抽出した。エーテル層を乾燥後、減圧蒸留すると、 $\text{bp } 55 \sim 70^{\circ}\text{C} / 51 \text{ mmHg}$ の馏分が 2.6 g 得られた。これは 2 種のチオエーテルカルバニオン XXVII と IIIa の混合物である。その非外 NMR スペクトルから確認された。更に $\text{bp } 125 \sim 140^{\circ}\text{C} / 39 \text{ mmHg}$ の馏分が 1.6 g 得られた。これは非外 NMR スペクトルから、XXX であった。

カルボニウム塩 XV とチオエーテルカルバニオン酸ソーダとの反応

XV 2.5 g (0.01 mol), $\text{NaSCSN}(\text{CH}_3)_2$ 1.8 g (0.01 mol) と DMF 20 ml に加え、 70°C で 3 時間反応させた後、冷水中に投入し、S-メチルメチルチオエーテルカルバニオン, mp $42 \sim 44^{\circ}\text{C}$, 1.1 g (41%) を析出した。

カルボニウム塩 XV と活性メチレン化合物のトリウムエノラートの反応

種々の活性メチレン化合物について行ったが、その代表例として、マロニ酸ジエチルの場合について述べる。

マロニ酸ジエチル 10.0 g (0.055 mol) をジエチルエーテル 75 ml に加え、これに金属ナトリウム 1.2 g (0.050 mol) を加え、加温すると、水素ガスが発生してこのトリウムエノラートが析出してくる。この懸濁液にカルボニウム塩 XV 12.5 g (0.050 mol) を加えて、 80°C で 2 時間反応させる。反応後、よく冷却して固体分を分別し、口液を減圧蒸留すると N,S -メルカプタール XXVIIIb, bp $139 \sim 141^{\circ}\text{C} / 0.4 \text{ mmHg}$, 収率 6.8 g (52%) 得られた。

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$ 計算値: C, 50.56; H, 7.32; N, 5.36%

分析値: C, 51.17; H, 7.55; N, 4.99%

その他の活性メチレン化合物についての結果は表542に示した。

ただし、例えばミアノ酢酸エチルの場合のように蒸留分が固化するものもある。
 XXVIIc はヘキサンから再結晶。 mp 82~85°C

$C_9H_{14}N_2O_2S$ 計算値: C, 50.46; H, 6.59; N, 13.08%
 分析値: C, 50.18; H, 6.60; N, 12.95%

またマロノニトリルの場合は蒸留の前に固化し、シクロヘキサンから再結晶。 mp 76~77°C.

カルボニウム塩 XV とエチレンジアミンとの反応

XV 5.0g (0.02 mol), エチレンジアミン 1.2g (0.02 mol) をエタノール 40 ml に溶かし、還流下 5 時間反応させた後、エタノールを留去すると、固体をベンジミダゾリウム塩 XXXIII を 56% の収率でえた。エタノールから再結晶。 mp 159~160°C

$C_5H_{12}O(N_3O_4)$ 計算値: C, 28.10; H, 5.62; N, 19.67%
 分析値: C, 28.10; H, 5.77; N, 19.38%

カルボニウム塩 XV とオフェレンジアミンとの反応

XV 5.0g (0.02 mol), オフェレンジアミン 2.0g (0.02 mol) をエタノール 50 ml に溶かし、同様に処理すると、ベンジミダゾリウム塩 5.0g (96%) をえた。エタノールから再結晶。

$C_9H_{12}O(N_3O_4)$ 計算値: C, 41.31; H, 4.62%
 分析値: C, 41.34; H, 4.72%

これをアルカリ性で処理して遊離した 2-ジメチルピリジンベンジミダゾリウム (XXXV) を 90% の収率でうる。アセトニトリルから再結晶。 mp 297~301°C (文献値⁸⁹⁾ 301°C)。

カルボニウム塩 XV とオピゾフェノールとの反応

XV 5.0g (0.02 mol), オピゾフェノール 2.0g (0.02 mol) を

同様に反応させると、2-ニメチルアミノベンツオキサゾール (XXXVI) を 2.5 g (78%) えた。エタノールから再結晶。mp 83~85°C。

$C_9H_{10}N_2O$ 計算値: C, 66.65; H, 6.22%

分析値: C, 66.85; H, 6.08%

カルボウム塩 XV とアフリニヒク反応

XV 5.0 g (0.02 mol), アフリニ 3.2 g (0.04 mol) をエタノール 50 ml にとかし、40°C, 5時間反応させた後、エタノールを留去すると、粘稠な油状物を与える。これにアトロパエールホロソール水溶液を加えると、白い沈殿が生ずる。N,N'-ジフェール-N,N'-ジメチルグアニジウム塩が生成する。エタノールから再結晶。mp 130~131.5°C。

またこの粘稠物を炭酸カリウム水溶液で処理すると、ジメチルアミンを発生して、N,N'-ジフェール尿素が析出する。

カルボウム塩 XV とニコロヘキシルアミンとの反応

XV と2倍モルのニコロヘキシルアミンと同様に反応させると、同じように粘稠物を与えた。このものを NaBPh₄ 水溶液を加えると、アフリニの場合と同様に4置換グアニジウム塩が固本として単離できた。アセトトリルから再結晶しても、満足な元素分析値はえられなかった。また粘稠物をアルカリ処理すると、N,N'-ジニコロヘキシル尿素をえた。エタノールから再結晶。mp 227~228°C (文献値 229~230°C)。

カルボウム塩 XV と1-N-モルホリノ-1-ニコロヘキセヒク反応

XV 5.0 g (0.02 mol) と等モルのこのエナミンをジオキサニ 30 ml にとかし、50~65°C で30分反応させた後、ジオキサニを減圧下で留去すると、粘稠物を与える。これに NaBPh₄ 水溶液を加えると、イミウム塩 XLI が析出する。収率 43%。アセトトリルから再結晶。mp 187~189°C。しかし、この元素分析結果は満足なものであったが、結果をここに示して

あく。

$C_{38}H_{45}BN_2O_5$ 計算値: C, 77.53; H, 7.71; N, 4.76%

分析値: C, 75.06; H, 7.39; N, 3.42%

この粘稠物をアルカリ水に加熱した後、エーテル抽出し、エーテル層を乾燥後、エーテルを留去すると油状とし、2-カルバミルプロヘキサノン (XLII) をえる。これは、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾール溶液と作用させると、そのヒドラゾールが析出する。アセトニトリル-エタノールから再結晶。 mp 153-154°C

$C_{13}H_{18}N_5O_5$ 計算値: C, 51.57; H, 5.48

分析値: C, 51.84; H, 5.30

5-5

2-メチルチオ-1,3-ジチオラ-リウム塩 (XIX) の合成

エチルニトリチオカルボネート 27.2 g (0.20 mol) に2-メチルチオ酸、25.2 g (0.20 mol) を加え、50°Cまで加熱すると、発熱を伴って、反応は激しく進む。これを冷却して90°Cとせたいようにする。発熱がとまった後、更に95°Cで30分反応を続けた後、冷却し、これにNaClO₄水溶液を加えると、カルボチオ塩XIXが析出する。収量35.8 g (72%)。アセトンから再結晶。 mp 101~102°C

$C_4H_7ClO_4S_3$ 計算値: C, 19.16; H, 2.82%

分析値: C, 18.84; H, 2.93%

カルボチオ塩XIXとジチオカルバミド酸リ-タとの反応

表5.5.1 に示したように、この反応を種々の条件で行ったが、以下その一例を述べる。

XIX 2.50 g (0.010 mol), NaSCSN(CH₃)₂ 3.60 g (0.020 mol) を、DMF 20 mlに溶解し、60°C, 6時間反応させた後、水中にかけると、エチルニヒス(ジチオカルバネート) (IIa) が析出する。これを口過、エーテルで洗

く洗條する。収量 1.85 g. (XIXにもとづいて 69%)。

口液をエーテル抽出し、そのエーテル層を乾燥 (Na_2SO_4) 後、エーテルを留去すると、油状物として S-4オカルバミル⁴⁺エチル-S'-メチルトリチオカルボナート (XLVI) を少量えた。一方、水層の方は、本論中で述べたように、その紫外吸収スペクトルを測定するにまつて、 $\text{S}(\text{CS})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ と $\text{S}(\text{CS})\text{SCH}_3$ の 2 つの塩を含むことがわかり、その吸光度から兩者の量比が求められた。

2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニリウム塩 (Ia) とエチルチオキサントゲン酸ソーダとの反応

エチルチオキサントゲン酸ソーダは、ナトリウムエチルチオカプロアト¹¹に=硫化炭素をエーテル中反応させて合成した。

XIX と NaSCSSCH_3 との反応は次の通りである。Ia 12.5 g (0.05 mol), NaSCSSCH_3 8.00 g (0.05 mol) を DMF 40 ml にとかし、 60°C 、6時間反応させた後、水中にかけると、エチルニヒス(ジチオカルバネート) (VIa) が析出する。これを口過、エーテルで洗條する。収量 0.31 g.

一方、口液をエーテル抽出し、エーテル層を乾燥 (Na_2SO_4) 後、エーテルを留去すると、黄色油状物 5.8 g をえる。これは本論中で述べたように、その紫外・紫外吸収スペクトルから S-4オカルバミルチオエチル-S'-エチルトリチオカルボナート (XLVI') であることがわかった。これは 0.4 mmHg で蒸留しても熱分解を起すので、アルミナカラムクロマトを用い、エーテルで溶出させた部分に純物質とみなした。 n_D^{25} 1.6605.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NS}_5$ 計算値: N, 4.91%

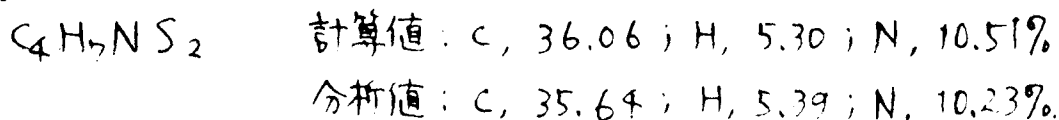
分析値: N, 4.76%

5-6

2-メチルイミノ-1,3-ジチオラニ (XLVIIIa) の合成

NaSCSNHCH_3 25.8 g (0.20 mol) を無水エタノール 200 ml に懸濁

これに 1,2-ジブロリエタニ 50g (0.50 mol) を加え, 60°C, 1時間反応させた後, 更に1時間還流させ, 冷却後, 此れに無水炭酸カリウム 27.6g (0.20 mol) と無水アルコール 50 ml に懸濁させた溶液を加え, 更に 60°C, 4.5時間反応させる。冷却後, エーテル抽出し, 乾燥後, 減圧蒸留すると, 2-メチルイミノ-1,3-ジチオラン (XLV a), bp 79~81°C/0.45 mm Hg, 9.2g (35%) をえる。

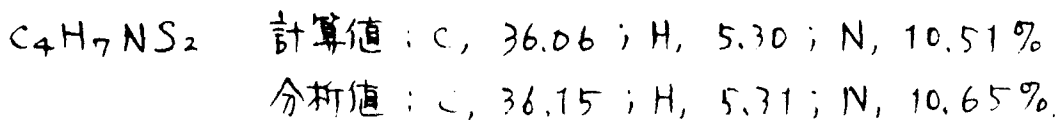


2-エチルイミノ体 (XLV b) も同様にして, 収率 26% でえた。

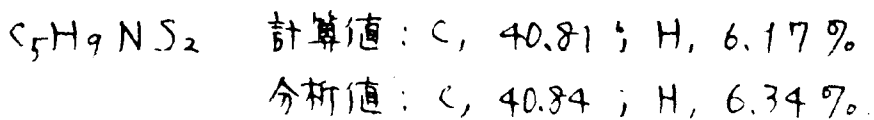
2-アルキルイミノ-1,3-ジチオランの環異性化反応

メチルイミノ体については, 表 5.6.2 に示した通り, 種々の条件下で検討した。このうち塩化アルミニウム添加の場合を述べる。

XLV a 1.3g (0.01 mol); 無水塩化アルミニウム 13 mg を封管に入れ, 溶封する。此れを 200°C のオイル浴中に入れ, 3時間放置する。冷却後, 注意深く開封し, 内容物を緩やかにエーテルで抽出する。このエーテル層を濃縮後, ドライアイス-アセトン浴で冷却すると針状の固体, N-メチルチアソリジン-2-チオン (L III a), 0.61g (47%) が析出する。エーテルから再結晶, mp 68~69°C (文献値⁹⁷⁾ 68~69°C)



同様に XLV b 2.9g (0.02 mol) を添加物なしで反応させた後, エーテル層を減圧蒸留すると, L III b, bp 155~157°C/2.5 mm Hg, 8.66% の収率でえた。



メチルイソチオシアナートとエチルニルフィドとの反応

メチルイソチオシアナート 4.0 g (0.055 mol), エチルニルフィド 3.0 g (0.050 mol), トリエチルアミン 3.0 g (0.030 mol) を封管中に入れ、溶封した後、120~140°C の油浴中に3時間放置する。冷却後、注意深く開封し、内容物を減圧蒸留すると、2-メチルイミノ-1,3-ジチオラン (XLVIIa) 2.7 g (41%) をえた。

フェニルイソチオシアナートとエチルニルフィドとの反応

フェニルイソチオシアナート 4.0 g (0.03 mol), エチルニルフィド 1.8 g (0.03 mol), トリエチルアミン 1.5 g (0.015 mol) を同様に反応させた後、内容物をエタノールで抽出し、エタノール層からエタノールを留去すると、2-フェニルイミノ-1,3-ジチオラン (VIIIa), 4.8 g (83%) をえる。エタノールから再結晶。mp 47~48°C.

2-メチルイミノ-1,3-ジチオランとエトキシド類との反応

XLVIIa, 2.0 g (0.015 mol), 700cc のエトキシド 2.0 g (0.034 mol), トリエチルアミン 0.1 g を封管中に入れ、溶封した後、140~150°C の油浴中に7時間放置する。冷却後、開封し、内容物を減圧蒸留すると、N-メチル-5-メチルオキサゾリジン-2-オン (LVIIIa), bp 90~95°C/1 mm Hg (文献値¹⁰⁾ bp 92°C/1.5 mm Hg) を64%の収率でえた。

XLVIIa とエトクロルヒドリンとの反応も同様に 90°C, 27時間反応させた後、減圧蒸留すると、N-メチル-5-クロルメチルオキサゾリジン-2-オン (LVIIIb) を67%の収率でえた。bp 94~96°C/0.3 mm Hg.

$C_5H_8ON_2$ 計算値: N, 9.36%.

分析値: N, 9.14%.

引用文献

- 1) (a) 大津隆行, *J. Polymer Sci.*, 26, 236 (1957); 大津隆行, *工化誌*, 62, 1462 (1959).
 (b) 大津隆行, 米沢讓一, *工化誌*, 63, 360 (1960).
- 2) 大津隆行, *工化誌*, 63, 356 (1960).
- 3) (a) G. Oster, L. Citarel, M. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 703 (1962).
 (b) A. Mustafa, "Advances in Photochemistry," Interscience Publishers Co., New York, N. Y., Vol. 2, pp. 80 (1964).
 (c) 大饗 茂, 安藤 亘, *化学の領域* (南江堂), 18, 1069 (1964).
 (d) E. T. Kaiser, T. F. Wulfers, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1898 (1964).
 (e) M. Inamoto, L. P. Kuhn, *Tetrahedron Letters*, 73 (1965).
- 4) 大河原 信, 山科尚生, 石山邦夫, 井本英二, *工化誌*, 66, 1383 (1963).
- 5) M. J. Janssen, *Rec. trav. chim.*, 79, 454, 464 (1960).
- 6) H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, 401 (1949).
- 7) R. Willstätter, *Chem. Ber.*, 42, 1921 (1909).
- 8) H. H. Szmant, R. L. Lapinski, *J. Org. Chem.*, 21, 847 (1956).
- 9) J. v. Braun, K. Weissbach, *Chem. Ber.*, 63, 2836 (1930).

- 10) T. Ferington, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 80, 3215 (1958).
- 11) 大津隆行, 納谷佳世子, 武藤一郎, 今井雅也, 工化誌, 62, 281 (1959).
- 12) (a) J. v. Braun, Chem. Ber., 36, 3520 (1903).
(b) K. Bondorf, J. prakt. Chem., 126, 233 (1920).
(c) L. G. Levi, Gazz. chim. ital., 61, 719 (1931).
(d) G. W. Watt, Canad. Pat., 388,587; Chem. Abstr., 34, 311 (1940).
(e) Wingfoot Corp., Brit. Pat., 525,173; Chem. Abstr., 35, 311 (1940).
- 13) D. S. Tarbell, R. P. F. Scharrer, J. Org. Chem., 27, 1972 (1962).
- 14) E. J. Longosz, D. S. Tarbell, J. Org. Chem., 26, 2161 (1961).
- 15) 加治有恒, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1147 (1961).
- 16) L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry," McGraw Hill Book Co., Inc., New York, N.Y., pp. 183~193 (1940).
- 17) K. B. Wiberg, B. I. Rowland, J. Am. Chem. Soc., 77, 2205 (1955).
- 18) D. H. Dowers, D. S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc., 78, 70 (1956).
- 19) A. Schönberg, A. F. Fateen, S. M. A. R. Omran, J. Am. Chem. Soc., 78, 1224 (1956).
- 20) (a) T. Ferington, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 80, 3215 (1958).
(b) 大津隆行, 鷺海壘一, 工化誌, 63, 352 (1960).
- 21) E. H. Hoffmeister, D. S. Tarbell, Tetrahedron, 21, 35 (1965).
- 22) E. H. Hoffmeister, D. S. Tarbell, Tetrahedron, 21, 2857, 2867 (1965).
- 23) E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, F. J. Hart, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 72, 497 (1949).

- 24) 大津隆行, 津田和一, 井本稔, 日本化学会第17年会講演要旨集, pp. 386 (1964).
- 25) F. R. Mayo, R. A. Gregg, W. S. Mathieson, J. Am. Chem. Soc., 73, 1691 (1951).
- 26) H. R. Nace, Organic Reactions, 12, 57 (1962).
- 27) H. R. Nace, D. G. Manly, S. Fusco, J. Org. Chem., 23, 687 (1958).
- 28) D. H. R. Barton, M. V. George, M. Tomoeda, J. Chem. Soc., 1967 (1962).
- 29) V. A. Engelhardt, M. L. Peterson, U. S. Pat., 2,716,633(1955); Chem. Abstr., 50, 1365 (1956).
- 30) C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 70, 2561 (1948).
- 31) R. M. Pierson, A. J. Contanza, A. H. Weinstein, J. Polymer Sci., 24, 839 (1954).
- 32) V. A. Dinaburg, A. A. Vanskeidt, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 24, 839 (1954).
- 33) N. Fuhrman, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 76, 3281 (1954).
- 34) K. Katagiri, K. Uno, S. Okamura, J. Polymer Sci., 17, 142 (1955).
- 35) L. H. Little, G. W. Poling, J. Leja, Can. J. Chem., 39, 745 (1961).
- 35) (a) 菊池真一, 化学ノ領域 (南江堂), 14, 624 (1960).
(b) 角田隆弘, 有機合成協会誌, 20, 1120 (1962).
(c) 大河原 信, 化学と工業, 16, 624 (1963).
(d) 大河原 信, 有機合成協会誌, 21, 664 (1963); 23, 969 (1965).

- 36) 大河原 信, 森下統一, 井本英二, 工化誌, 69, 761 (1966).
- 37) Plesch, "The Chemistry of Cationic Polymerization," Pergamon Press, London, pp. 512 (1963).
- 38) G. D. Jones, Arnelangsjoen, M. M. C. Neumann, J. Zomlefer, J. Org. Chem., 9, 125 (1944).
- 39) D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley, W. F. Hester, Anal. Chem., 23, 1842 (1951).
- 40) L. M. Minsk, J. Appl. Polymer Sci., 2, 302 (1960).
- 41) J. C. Sauer, J. Org. Chem., 24, 1592 (1959); C. T. Handy, J. C. Sauer, U. S. Pat., 2,579,384 (1951).
- 42) ^(a) 吉田正雄, 日化誌, 78, 1546 (1957).
(b) D. F. Elmore, J. Chem. Soc., 854 (1958).
- 43) E. A. Werner, J. Chem. Soc., 117, 1046 (1920); Ger. Pat., 526,799 (1928); Chem. Abstr., 25, 4892 (1928).
- 44) D. J. Cram, G. S. Hammond, "Organic Chemistry," McGraw Hill Inc., New York, N.Y., pp. 402 (1959).
- 45) D. Lefort, G. Hugel, Bull. Soc. Chim. France, 172 (1952).
- 46) M. Finemann, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269 (1950).
- 47) T. Alfrey, Jr., C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101 (1947).
- 48) H. Ringsdorf, N. Weinhenker, C. G. Overberger, Makromol. Chem., 64, 126 (1963).
- 49) C. C. Price, S. Oae, "Sulfur Bonding," Ronald Press Co., New York, N.Y., pp. 7 (1962).
- 50) J. A. Durden, Jr., H. A. Stranburg, Jr., W. H. Catlette, J. Am. Chem. Soc., 82, 3082 (1960).
- 51) (a) C. C. J. Culvenor, W. Davies, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1050 (1946).

- (b) L. Owen et al., *J. Chem. Soc.*, 1024, 1030 (1960).
- (c) C. G. Overberger, A. Drucker, *J. Org. Chem.*, 29, 360 (1964).
- 52) 例えは" (a) L. E. St. Pierre, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3432 (1956).
- (b) G. Gee, W. C. Higgins, G. T. Merrall, *J. Chem. Soc.*, 1345 (1959).
- (c) E. C. Steiner, R. R. Pelletier, R. O. Trucks, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4678 (1964).
- 53) C. C. Price, C. D. Carmelite, R. Yamamoto, Y. Atarashi, *International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo - Kyoto, Preprints I*, pp. 208 (1966).
- 54) 例えは" (a) S. Perry, H. Hibbert, *Can. J. Research*, 2, 102 (1933); *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2599 (1940).
- (b) S. D. Holland, *Brit. Pat.*, 821,203 (1959).
- (c) 三枝武夫, '高分子の合成' (化学増刊 7), 東京化学同人, pp. 154 (1961).
- 55) (a) 鍵谷 勤, 八田正和, 福井謙一, *高分子化学*, 20, 730, 737 (1963).
- (b) 鍵谷 勤, 佐野武蔵, 福井謙一, *工化誌*, 67, 951 (1964); 68, 1141, 1144 (1965).
- 56) (a) R. E. Davis, "Survey of Progress in Chemistry," edit. by A. Scott; Academic Press Inc., New York, N.Y., Vol. 2, pp. 189 (1964).
- (b) R. E. Davis, H. Nakshbendi, A. Ohno, *J. Org. Chem.*, 31, 2702 (1966).
- 57) 例えは" (a) D. J. Cram, C. A. Kingsburg, B. Rickborn,

- J. Am. Chem. Soc., 83, 3688 (1961).
- (b) C. C. Price, W. H. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 83, 1773 (1961).
- (c) W. M. Weaver, J. D. Hutchinson, J. Am. Chem. Soc., 86, 261 (1964).
- (d) A. J. Parker, Quart. Revs., 16, 163 (1962).
- 58) G. D. Thorn, R. A. Ludwig, "The Dithiocarbamates and Related Compounds," Elsevier Publishing Co., Amsterdam-New York, pp. 43 ~ 56 (1962).
- 59) 山口正雄, 松川貞央, "赤外吸収スペクトル 16集", (化学の領域, 増刊 62), 南江堂, pp. 117 (1964).
- 60) E. S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry," Henry Holt and Co., Inc., New York, N.Y., pp. 561 (1959).
- 61) 守谷一郎, "加溶媒置換反応" (講座有機反応機構第2巻), 東京化学同人 (1967).
- 62) (a) 井本英二, 大河原信, 化学(化学同人), 16, 66 (1961).
- (b) 大河原信, 高分子の合成(化学増刊 7), 化学同人, pp. 235 (1961).
- (c) 竹本喜一, 化学と工業, 16, 746 (1963).
- (d) 大河原信, 最新の化学とその応用(化学同人), 15, 49 (1963).
- (e) 大河原信, 日本化学協会誌, 38, 579 (1965).
- (f) 大河原信, 有機合成協会誌, 25, 432 (1967).
- 63) K. D. Gundermann, Angew. Chem. internat. Edit., 2, 674 (1963).
- 64) K. C. Kennard, J. A. VanAllan, J. Org. Chem., 24, 470 (1959).

- 65) O. Biffeter, *Chem. Ber.*, 43, 1853 (1910).
- 66) B. Holmberg, *Svensk. Kem. Tids.*, 41, 249 (1929).
- 67) A. F. Schöberl, A. Wagner, *Houben-Wyle: Methoden der organischen Chem.* Tieme, Stuttgart, Vol. IX, pp. 837 (1955).
- 68) (a) S. Winstein, R. E. Buckles, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2780, 2787, 2796 (1942)
- (b) S. Winstein, E. Grunwald, L. L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 821 (1948).
- (c) S. Winstein, C. R. Lindegren, H. Marshall, L. L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 147 (1953).
- 69) C. B. Anderson, E. C. Friedrich, S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, 2037 (1963).
- 70) K. B. Gash, G. U. Yuen, *J. Org. Chem.*, 31, 4234 (1966).
- 71) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry," Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, N.Y., (1953).
- 72) (a) 米田茂夫, 森島 績, 福井謙一, 吉田善一, *工化誌*, 68, 1074 (1965).
- (b) 米田茂夫, 吉田善一, 森島 績, 福井謙一, *工化誌*, 68, 1077 (1965).
- 73) (a) F. L. Scott, D. F. Fenton, *Tetrahedron Letters*, 1681 (1964).
- (b) F. L. Scott, E. Flynn, *Tetrahedron Letters*, 1675 (1964).
- 74) L. J. Young, *J. Polymer Sci.*, 54, 411 (1961).
- 75) 岡本邦夫, *工化誌*, 69, 825 (1966).

- 76) (a) N. C. Deno, "Carbonium Ions," (Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 2), Interscience Publishers, New York, N.Y., pp. 181 (1964).
(b) S. Hünig, Angew. Chem. internat. Edit., 3, 548 (1964).
- 77) (a) D. Leaver, W. A. H. Robertson, J. Chem. Soc., 5104 (1962).
(b) E. Campaigne, et al., J. Org. Chem., 29, 1703, 1708, 1711 (1964).
- 78) E. E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur," Vol. IV, Chemical Publishing Co. Inc., New York, N.Y., pp. 202 (1962).
- 79) R. W. Addor, U. S. Pat., 3,193,561 (1965); Chem. Abstr., 63, 11577 (1965).
- 80) H. v. Rintelen, O. Riester, Mitt. Forschungsab. Agfa Leverkusen-München, 1, 65 (1955); Chem. Abstr., 51, 7013 (1957).
- 81) D. A. Tomalia, H. Hart, Tetrahedron Letters, 3389 (1966).
- 82) F. M. Beringer, S. A. Galton, J. Org. Chem., 32, 2630 (1967).
- 83) W. P. Tucker, G. L. Root, Tetrahedron Letters, No. 29, 2747 (1967).
- 84) H. Tilles, J. Am. Chem. Soc., 81, 714 (1959).
- 85) F. K. Beilstein, "Handbuch der Organischen Chemie," Vol. 5, Suppl. II, pp. 330 (1943).
- 86) R. Gompper, H. Schaefer, Chem. Ber., 100, 591 (1967).

- 87) G. Isaksson, J. Sandström, I. Wennerbeck, *Tetrahedron Letters*, No.24, 2233 (1967).
- 88) K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo, J. Bartulin, *Chem. Ber.*, 99, 3268 (1966).
- 89) E. Eilingsfeld, L. Möbius, *Chem. Ber.*, 98, 1293 (1965).
- 90) W. Weith, *Chem. Ber.*, 7, 1303 (1874).
- 91) J. Szmuszkowicz, "Advances in Organic Chemistry," edit. by R. A. Raphael, E. C. Taylor, H. Wynberg, Interscience Publishers, New York, N. Y., Vol. 4, pp. 1 (1963).
- 92) R. Gompper, W. Elser, *Tetrahedron Letters*, 1971 (1964).
- 93) (a) R. Gompper, E. Kutter, *Chem. Ber.*, 98, 1365 (1965).
(b) R. Gompper, E. Kutter, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 5, 517 (1966).
- 94) K. Gulbis, K. Hamann, *Angew. Chem.*, 73, 434 (1961).
- 95) (a) T. Mukaiyama, T. Fujisawa, H. Nohira, T. Hyugaji, *J. Org. Chem.*, 27, 3337 (1962).
(b) T. Fujisawa, Y. Tamura, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 793 (1964).
(c) 向山光昭, *化学と工業*, 17, 13 (1964).
(d) 向山光昭, 藤沢 有, "新...高分子合成化学" (化学増刊 13), *化学同人*, pp. 130 (1964).
- 96) J. Burkhardt, R. Feinauer, E. Gulbins, K. Hamann, *Chem. Ber.*, 99, 1912 (1966).
- 97) (a) J. W. Batty, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 786 (1949).
(b) J. L. Garraway, *J. Chem. Soc.*, 93 (1966).

- 98) F. A. V. Sullivan, Belg. Pat., 640,429; Chem. Abstr., 63, 11568 (1965).
- 99) (a) K. Gulbis, G. Benzig, R. Maysenhölder, K. Hamann, Chem. Ber., 93, 1975 (1960).
(b) K. Gulbis, M. Roth, K. Hamann, Angew. Chem., 73, 434 (1961).
- 100) V. S. Etlis, A. P. Sineokov, G. A. Kazuvaeu, Zh. Obshch. Khim., 34, 4018 (1964); Chem. Abstr., 62, 9132 (1965).
- 101) A. B. Steele, U. S. Pat., 2,868,801; Chem. Abstr., 53, 10261 (1959).
- 102) A. M. Clifford, J. G. Lighty, J. Am. Chem. Soc., 54, 1163 (1932).
- 103) K. J. Jensen, J. prakt. Chem., [2] 159, 189 (1941).
- 104) A. Weissberger, E. P. Proskauer, "Organic Solvents," Interscience Publ., Inc., New York, N.Y., pp. 372 (1955).
- 105) B. Baysal, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 2, 171 (1952).
- 106) C. Djerassi, M. Gorman, F. X. Markley, E. B. Oldenburg, J. Am. Chem. Soc., 77, 568 (1955).
- 107) F. Bergele, V. C. E. Burnop, J. A. Stock, J. Chem. Soc., 1223 (1955).
- 108) E. Wertheim, J. Am. Chem. Soc., 51, 3662 (1929).
- 109) D. C. Pepper, J. Polymer Sci., 7, 347 (1951).
- 110) Berington et al., Proc. Roy. Soc., A221, 437, 457 (1954); J. Polymer Sci., 12, 449 (1952); 14, 463 (1954).
- 111) Arnett et al., J. Am. Chem. Soc., 74, 2031 (1952).
- 112) Org. Synth. Coll. Vol. III, pp. 809 (1955).
- 113) F. K. Beilstein, "Handbuch der Organischen Chemie," Vol. 6, Suppl. II, pp. 312 (1943).

- 114) B. Halmberg, J. prakt. chem., [2] 71, 264 (1905).
- 115) (a) 三枝武夫, 小田良子, 工化誌, 58, 700 (1955).
(b) I. M. Panayotov, Makromol. Chem., 52, 70 (1955).
- 116) 大河原 信, 米田義章, 井本英二, 高分子化学, 17, 30 (1960).
- 117) E. F. Izard, P. M. Morgan, Ind Eng. Chem., 41, 617 (1949).
- 118) C. S. Marvel, J. C. Cowan, J. Am. Chem. Soc., 61, 3156 (1939).
- 119) 三枝武夫, 水田 晃, 小田良子, 工化誌, 59, 465 (1956).
- 120) G. Nachmias, Ann. chim. (Paris), 7, 584 (1952); Chem. Abstr., 48, 597 (1954).

発表論文

本論文の研究内容の中、報文として発表したものおよび未投稿の口頭発表は次の通りである。

報 文

- 官能性高分子化合物の合成とその反応 (第17報)
ジチオカルバメート類の光分解とその光重合触媒作用
大河原 信・中井 武・森下 統一・井本 英二
工業化学雑誌, 67, 2108 (1964)
- Synthesis and Reactions of Functional Polymers (XIX)
Photochemical Behaviors of O-Ethyl S-Benzyl Xanthate
as a Model Compound of a Photosensitive Resin.
大河原 信・中井 武・大辻 吉男・井本 英二
J. Org. Chem., 30, 2025 (1965).
- 官能性高分子化合物の合成とその反応 (第20報)
センタート基を含む感光性樹脂の合成およびそのモデル化合物の光化学的挙動
大河原 信・中井 武・井本 英二
工業化学雑誌, 68, 582 (1965).
- 官能性高分子化合物の合成とその反応 (第23報)
ジチオカルバメート基を含むポリエチレンイミンの合成とその反応
大河原 信・織 勝・中井 武・井本 英二
工業化学雑誌, 69, 766 (1966).
- 官能性高分子化合物の合成とその反応 (第24報)
S-アシルジチオカルバメートの光分解とその光重合触媒作用
大河原 信・中井 武・井本 英二
工業化学雑誌, 69, 973 (1966).
(物理有機化学シンポジウム)

- Synthesis and Photochemical Reactions of Polymers Containing Dithiocarbamate and Xanthate Groups and their Model Compounds

大河原 信・中井 武

Bull. Tokyo Inst. Technol., 78, 1 (1967)

(IUPAC 国際高分子化学シンポジウム, 東京-京都, 1966, 講演)

- Synthesis and Reactions of Functional Polymers (XXV)
Preparation and Polymerization of S-Vinyl-N,N-Dialkyl-dithiocarbamates

中井 武・塩谷圭吾・大河原 信

Makromol. Chem., 108, 95 (1967)

- Synthesis and Reactions of Functional Polymers (XXXIV)
Low Polymerization of Ethylene Oxide with Sodium Dimethyl dithiocarbamate in Dipolar Aprotic Solvents

中井 武・大河原 信

Bull. Chem. Soc. Japan, 41, No.3 (1968) 掲載予定

- Heterosubstituted Carbonium Ions I.
The Anchimerism of the N,N-Disubstituted Dithiocarbamate Functions.

中井 武・上野芳男・大河原 信

Tetrahedron Letters, No.39, 3831 (1967).

(速報, full paper 準備中)

- Heterosubstituted Carbonium Ions II.
A New Ambident Cation. Reactions of 2-Dialkyl-amino-1,3-Dithiolanylium Salts with Various Nucleophiles

中井 武・大河原 信

Tetrahedron Letters, No.39, 3835 (1967)

(速報, full paper 準備中)

未投稿の口頭発表

- ヘテロ原子に囲まれたカルボニウムイオン (第3報)
ジメチルアミノ-ビス(メチルチオ)カルボニウム塩と求核剤との反応
中井 武・上野芳男・大河原 信
日本化学会第20年会(東京), 講演要旨集Ⅲ, pp. 27 (1967)
- ヘテロ原子に囲まれたカルボニウムイオン (第4報)
ジメチルアミノ-ビス(アルキルチオ)カルボニウムイオンの Ambident
性とその反応性
中井 武・上野芳男・大河原 信
第18回相対反応機構討論会(京都), 講演要旨集, pp. 77 (1967)
- ヘテロ原子に囲まれたカルボニウムイオン (第5報)
2-ジメチルチオ-1,3-ジチオラニリウムイオンとジチオカルバメート
アニオンとの異常反応
中井 武・大河原 信
日本化学会第21年会(大阪), 講演予定 (1968)
- ヘテロ原子に囲まれたカルボニウムイオン (第6報)
2-置換イミノ-1,3-ジチオラニル環異性化とエポキシドとの反応
中井 武・上野芳男・大河原 信
日本化学会第21年会(大阪), 講演予定 (1968)
- 官能性高分子化合物の合成とその反応 (第37報)
ポリ塩化ビニルとジチオカルバメートアニオンとの置換反応における
anchimeric 効果
中井 武・河田日出夫・大河原 信
第17回高分子学会第1次大会(東京), 講演予定 (1968)

謝 辞

本研究を行うにあたって、終始懇切な御指導と御鞭撻を戴きました本学資源化学研究所教授・大河原 信先生に厚く感謝致します。

また、修士課程在学中、本研究の着手に対して御指導と激励を戴きました大阪府立大学工学部教授・井本英二先生に深く感謝致します。

更に実験に際し種々の便宜と討論をして戴いた本学資源化学研究所助教、黒崎寿一博士、秋山稚守博士、栗栖守孝氏および大河原研究室の方々から心から感謝致します。

研究グループの一員として、本研究の一部に直接協力し、いろいろと討論していただいた当時大阪府立大学井本研究室の学生、森下紘一氏（現旭ダウ化学工業、KK勤務）、織勝氏（現荒川林産化学工業、KK勤務）；当時東京工業大学大河原研究室の学生、塩谷圭吾氏（現富士フィルム、KK勤務）、上野芳男氏（現東京工業大学大学院在学中）および同研究室の研究生、河岡日出夫氏に心から感謝の意を表します。

また、放射能測定に関して御助言を戴き、いろいろ討論していただいた大阪府立大学工学部助教授、大辻吉男博士、元素分析をしていただいた本学資源化学研究所・斎藤豊台氏、NMRスペクトルをとっていただいた本学工学部吉田端子氏、DMSO-d₆中の²H NMRスペクトルに便宜を計り、いただいた三共KK中央研究所・村山圭介博士、イオウ分析の一部をしていただいた日本ゼオンKK中央研究所・城 吉男氏の方々に厚く感謝致します。

貴重な試料を提供していただきました大内新興化学工業、KK、住友パークライトKK、三新化学工業KK、高分子化学工業、KK、荒川林産化学工業、KK、日本ゼオンKKに感謝致します。

最後に、本論文をまとめるにあたって、いろいろと手伝っていただいた半田良子嬢に感謝致します。