

N—フェニルチオウレタンの水素結合

横山 哲夫* 山口 幸男**
田中 武英***

A Study on the Hydrogen Bonding of N-Phenylthiourethane

by

Tetsuo YOKOYAMA

(Materials Science)

Yukio YAMAGUCHI

(Department of Chemistry, Texas Tech. University, Lubbock, Texas, U.S.A.)

and Takehide TANAKA

(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

SYNOPSIS

A quantitative infrared spectroscopic study of a model thiourethane-type compound was carried out in order to obtain basic data on hydrogen bonding in polythiourethanes. First, the integrated molar absorption coefficient (A) and the peak-height molar absorption coefficient (ϵ) of stretching vibrations of free N-H groups of N-phenylthiourethane (PhT), which was adopted as the model thiourethane, were determined by Wilson-Wells' method and the peak-height method, respectively, on the assumption that the coefficients of trans and cis N-H groups are equal. The values of A and ϵ were 4.61×10^3 l./mole-cm². and 2.38×10^2 l./mole-cm. The free N-H groups of PhT absorbed at 3418 cm⁻¹. (trans) and 3393 cm⁻¹. (cis), and hydrogen-bonded N-H ones at 3223 cm⁻¹. (trans-trans), at 3180 cm⁻¹ (cis-cis) and at 3120 cm⁻¹. (trans-cis), respectively. Then, the extents of hydrogen bonding of PhT at various concentrations were determined, and the hydrogen bonding between PhT and ethers were studied by using the above-mentioned coefficients. The equilibrium constant of self-association of PhT was 9.39 (based on A) or 12.2 l./mole (based on ϵ). Di-*n*-butyl ether (DBE) and poly (oxyethylene glycol) (PEG) were examined and proved to be able to act as proton acceptors. The frequency shift of N-H stretching vibration of PhT caused by hydrogen bonding with PEG was 156 cm⁻¹. (trans N-H...O—). The equilibrium constants were 1.43 (PhT-DBE) and 3.62 l./mole (PhT-PEG), respectively. The stronger hydrogen bonding ability of polyether was explained in terms of local concentrating effect. The results were discussed in connection with those of urethanes.

1. 緒 言

ポリチオウレタン $\left[\begin{array}{c} \text{HS} \\ | \\ \text{RNCO}-\text{R}'-\text{OCN} \end{array} \right]_n$ はポリ

ウレタン $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{RNCO}-\text{R}'-\text{OCN} \end{array} \right]_n$ とくらべてかなり
異なった性質を持ち、その熱安定性は劣り^{1,2)}、弾性

*材料工学科

**現在：テキサス工科大学化学科

米国テキサス州ラボック市

***九州大学工学部 福岡市東区箱崎

率や破断強度、破断伸びも低い値を示す²⁾。このような性質の相違は両者の水素結合能力の相違によるものとして説明されてきたように思われる。これらのポリマーの水素結合においては、プロトンドナーはチオウレタン基またはウタレン基のN-Hであるが、プロトンアクセプターは異なっており、チオウレタンではC=S、ウレタンではC=Oである。グリコール成分にポリエーテルグリコールを用いた場合には、さらにポリエーテル連鎖のエーテル酸素原子も既報³⁾で述べたようにプロトンアクセプターとして働き得ると考えられる。しかしながらチオウレタンやポリチオウレタンの水素結合に関しては、報告はほとんど見られない。本報ではモデルチオウレタン化合物の自己水素結合およびエーテル類との水素結合を赤外吸収スペクトルにより測定し、ウレタンと比較することを目的とした。

2. 実験

2.1 モデル化合物

チオウレタン類のモデル化合物としてN-フェニルチオウレタン(PhT)を用いた。PhTはN-フェニルイソチオシアネートと無水エタノールを100時間加熱還流下に反応させて製取し、エタノール-水混合溶媒での再結晶により精製した。(融点: 実測値71-72°C, 文献値⁴⁾ 70-72°C; 元素分析: 実測値 C 58.98%, H 6.22%, N 7.81%, 計算値 C 59.64%, H 6.12%, N 7.75%)

プロトンアクセプターにはジ-n-ブチルエーテル(DBE)とポリエチレングリコール6000(PEG6000)を用いた。前者は後者のくりかえし単位と類似の構造を持つ。DEGは市販品の分別蒸留により精製し、PEGは市販品を100-110°Cに加熱融解し乾燥窒素ガスを吹きこむことにより乾燥して使用した。高分子量のPEGは、本研究における赤外吸収スペクトル測定用溶媒の四塩化炭素に不溶のため使用できなかった。

2.2 赤外吸収スペクトル測定用溶媒

市販特級四塩化炭素を粒状苛性カリおよび五酸化リンで乾燥し、分別蒸留により精製した。精製四塩化炭素には二硫化炭素のような通常の不純物が含まれていないことを常法により確認した。

2.3 赤外吸収スペクトルの測定

赤外分光光度計にはパーキンエルマー社製337型(回折格子使用ダブルビーム型)を用いた。すべての測定においてスリットプログラムはノーマル、走査速度はスローを用いた。水素結合の程度は濃度によって変化するので、測定は種々の濃度で行なった。比較的高濃度の溶液については通常の液体用固定セルを用い、希薄溶液については岩塩窓板を持つ3-50mm厚さの自

製ガラスセルを用いた。このような長光路セルの使用により、モデル化合物の極度に希薄な溶液にいたるまで測定が可能となった。すべての測定は $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で行なわれた。

測定方法は次のとおりである。まず純溶媒の吸収を記録する。同一セルにより試料溶液の吸収を同一記録紙上に記録する。波数較正のため、3ミクロン領域についてアンモニアガスの吸収⁵⁾を、他の領域についてインデンの吸収⁵⁾を同一記録紙上に記録する。

記録された透過率曲線の座標をコンパレーターを用いて精密に測定し、吸光度曲線に変換する。

3. 結果

3.1 PhTの自由N-H基の積分および頂点分子吸光係数

N-H伸縮振動の領域には数個の吸収帯が観察された。極度に希薄な溶液では、 3418cm^{-1} と 3393cm^{-1} の二つの吸収が残った。これら二つの吸収はPhTの濃度を変化してもシフトせず、後述のようにそれぞれはトランスとシスPhTの自由N-H伸縮振動に帰属できる。これらの帰属は二級アミドの吸収の帰属⁶⁾に基づいている。

積分分子吸光係数(A)と頂点分子吸光係数(ϵ)は、トランスとシスN-Hの吸光係数が等しいとの仮定のもとに、Wilson-Wellsの方法^{3,7)}と頂点強度法⁸⁾によって求めた。二つの自由N-H基の吸収は接近しており、それぞれの種に分解することが困難であるので、吸光係数は両吸収の和として決定を行なった。

積分分子吸光係数(A)は(1)式にしたがって求めた。ここで S は吸収の大きさ(cm^{-1})、 T_0 は溶媒

$$A = \int_{\text{band}} I_n(T_0/T) d\nu = Bcb \quad (1)$$

の透過率、 T は溶液の透過率、 ν は波数(cm^{-1})、 B はみかけの積分分子吸光係数($l./\text{mole}-\text{cm}^2$)、 c は溶液の濃度($\text{mole}/l.$)、 b はセル厚さすなわち光路長($\text{cm}.$)である。 S はプランメーターまたは吸収の形通りに切ったトレーシングペーパー片の重さを測ることにより求められる。 B を $cb=0$ へ外挿することにより真の積分分子吸光係数(A)が求まる。外挿は最小二乗法により行なった。IUPACにより推奨され(2)式で定義される実用単位で表わした A の値は、 $4.61 \times 10^3 l./\text{mole}-\text{cm}^2$ であった。(2)式において I_0 と I はそれぞれ溶媒および溶液の吸光度である。

$$A = \int_{\text{band}} \epsilon_\nu d\nu \quad (2)$$

ただし $\epsilon_\nu = (1/cb) \log(I_0/I)_\nu$

頂点分子吸光係数(ϵ)は(3)式にしたがって求めた。

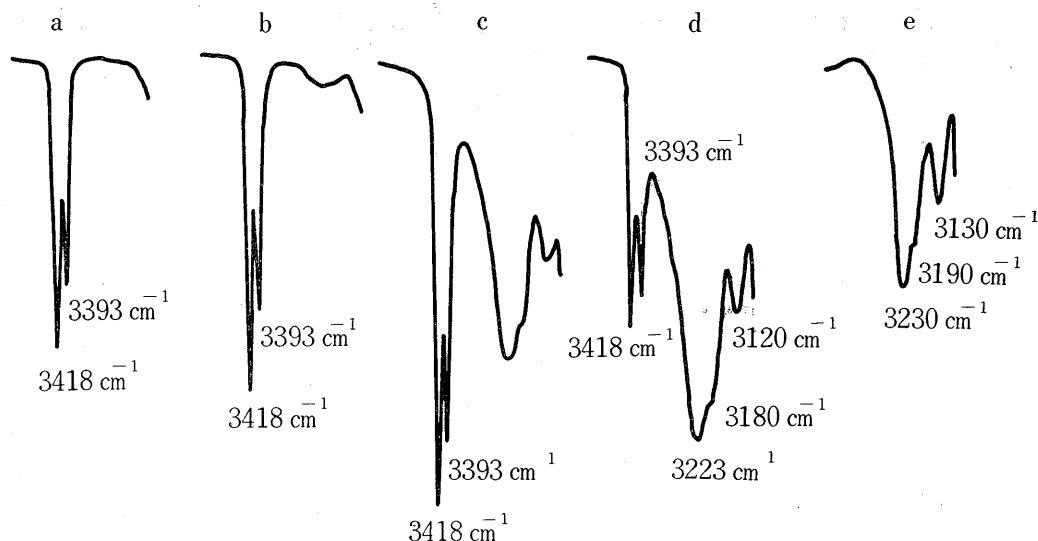


Fig. 1 N-H stretching vibrations of N-phenylthiourethane :

(a) $c=0.001$ mole/l., $b=5$ cm.; (b) $c=0.01$ mole/l., $b=0.5$ cm.; (c) $c=0.10$ mole/l., $b=0.102$ cm.; (d) $c=0.75$ mole/l., $b=0.00945$ cm.; (e) KBr disk.

(3)式で h_{max} は吸収極大における溶媒と溶液の透過率の比の対数 ϵ^a はみかけの頂点分子吸光係数

$$h_{max} = \log (T_o/T)_{max} = \epsilon^a cb \quad (3)$$

(l./mole-cm.)である。全 N-H 基濃度に基づいたトランスとシス N-H の吸光係数 ϵ_f^a および ϵ_c^a の和で ϵ^a を表わし, ϵ^a を $cb=0$ へ外挿することにより, 真の頂点分子吸光係数 ϵ が求まる。 ϵ の値は 2.38×10^2 l./mole-cm. であった。

3.2 PhT の吸収ピークのシフト

水素結合の生起により N-H 伸縮振動の吸収は低波数側へシフトする。図1に PhT の N-H 伸縮振動の変化の状況を示す。高度に希薄な溶液 (0.005 mole/l. 以下) では会合は存在しないことが見られた。前述のように, トランス自由 N-H ピークは 3418 cm^{-1} に, シス自由 N-H ピークは 3393 cm^{-1} にある。濃度が高くなるにつれて自由 N-H の吸収は小さくなり, 会合分子に帰属される新しい吸収が低波数側に現われる。N-H...N 型水素結合の吸収は約 3385 cm^{-1} に生じることは知られているので³⁾, これらの新しい吸収は N-H...N 型の会合によるものではなく, N-H...S=C 型の会合によるものである。濃度 0.75 mole/l. では三つのピークがみられ, それらはトランス-トランス結合 N-H (3223 cm^{-1}), シス-シス結合 N-H ($\approx 3180 \text{ cm}^{-1}$, ショルダー), シス-トランス結合 N-H (3120 cm^{-1})伸縮振動と

考えられる。1 mole/l. における PhT の水素結合の波数シフト $\Delta\nu$ は 195 cm^{-1} である (トランス自由 N-H とトランス-トランス結合 N-H との $\Delta\nu$)。

図2に $1700-1300 \text{ cm}^{-1}$ 領域を示す。希薄溶液では N-H 変角振動は 1515 cm^{-1} にある。濃厚溶液では結合 N-H は高波数側に現われ, 1 mole/l. 溶液では 1540 cm^{-1} にある。自由 C=S 伸縮振動は 1440 cm^{-1} に, 結合 C=S は 1410 cm^{-1} にみられる。

KBr 錠剤では自由 N-H 伸縮および変角振動は消失し, 水素結合ピークのみがみられる。この状態で N-H 伸縮振動は 3230 cm^{-1} (トランス-トランス), 3190 cm^{-1} (シス-シス), 3130 cm^{-1} (トランス-シス) に, N-H 変角振動は 1560 cm^{-1} に, C=S 伸縮振動は 1410 cm^{-1} にみられる。溶液状態では種々の会合状態があるが, 結晶状態ではポリメリックな会合のみが可能と考えられる。

3.3 水素結合%の測定

積分分子吸光係数または頂点分子吸光係数を用いて自由 N-H の存在量が測定できる。実測の吸収曲線はオーバーラップした5個の吸収の総計であるが, 妥当なベースラインを仮定することにより自由 N-H の吸収を結合 N-H の吸収から分離できる。

自由 N-H の吸収の面積または頂点強度を前述の方法で測定する。自由 N-H 基の濃度は(1)式または(3)式から, B (または ϵ^a) が實際上 A (または ϵ) に

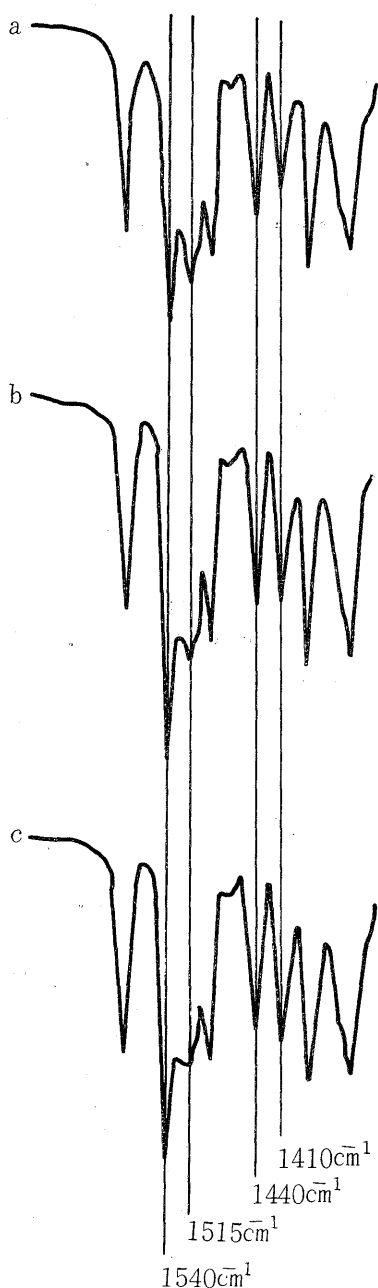


Fig. 2 N-H bending and C=S stretching vibrations of N-phenylthiourethane :

(a) $c=0.50$ mole/l., $b=0.0015$ cm., (b) $c=1.00$ mole/l., $b=0.0015$ cm., (c) $c=1.50$ mole/l., $b=0.0015$ cm.

等しいという仮定のもとに計算される。こうして自由 N-H の割合が(4)式を用いて求められる。ここで c_0 は N-H 基の全濃度 (mole/l.), c_f は自由 N-H 基の濃度である。

$$\begin{aligned} \text{自由 N-H } \% &= (c_f/c_0) \times 100 \\ &= 100S'/c_0Ab \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{または} \quad = 100 h_{max}/c_0\epsilon b$$

図3に PhT の水素結合%を N-フェニルウレタン (PhU) とともに示す。PhU のデータは既報³⁾のものである。

3.4 PhT の会合の平衡定数

溶液状態における PhT の会合の平衡は、種々の会合状態があるため複雑である。実際、二量体生成の化学量論に基づく(5)式で計算した平衡定数は、濃度変化により一定値を与えない。ここで c_b は結合 N-H 基の濃度である。

$$\begin{aligned} K_{dimer} &= [\text{dimer}] / [\text{monomer}]^2 \\ &= c_b / (c_f - c_b)^2 \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式は水素結合%が50%以上では使用できない。

N-H基とC=S基が独立に挙動するとして導びいた(6)式で計算した平衡定数もばらつきが大きい、その平均値は積分法で9.39、頂点強度法で12.2 l./moleであった。

$$\begin{aligned} K_{polymer} &= [N-H \cdots S=C] / [N-H] [C=S] \\ &= (c_0 - c_f) / c_f^2 \\ &= c_b / c_f^2 \end{aligned} \quad (6)$$

3.5 PhT と DBE の水素結合

種々の濃度の PhT および DBE の四塩化炭素溶液を調製した。PhT の濃度は自己会合が起らないような濃度範囲にとどめた。吸収曲線を前述の方法と同様の手法で得る。I₀ 曲線は別に調製した相当する濃度の DBE の四塩化炭素溶液の測定により得られる。

結合 N-H 伸縮振動はバックグラウンドの吸収が大きい、ため明瞭さを欠くが、結合 N-H の吸収の幅広い裾が自由 N-H の吸収のピークへオーバーラップする程度は小さいと考えられ、二つの吸収の分離が可能である。自由 N-H の頂点強度が前述の方法で求められる。

水素結合%とみかけの平衡定数が以下の式で計算できる。ここで c_{T0} , c_{E0} はチオウレタンおよびエーテルの水素結合% $=c_{Tb}/c_{T0} \times 100$

$$K = c_{Tb} / c_{Tf} \cdot c_{Ef} \quad (8)$$

$$c_{Tf} = h_{max} / \epsilon b \quad (9)$$

$$c_{Tb} = c_{T0} - c_{Tf} \quad (10)$$

$$c_{Ef} = c_{E0} - c_{Tb} \quad (11)$$

ルの全濃度 (mole/l.), c_{Tf} , c_{Ef} は非会合チオウレタンおよび非会合エーテルの濃度 (mole/l.), c_{Tb} は会

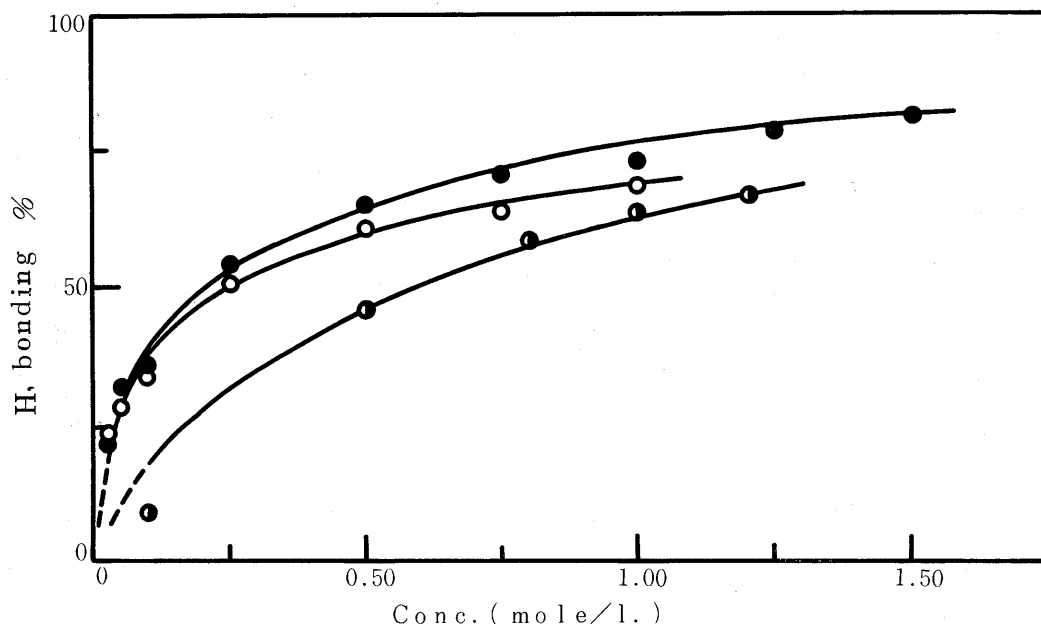


Fig. 3 The extents of hydrogen bonding of N-phenylthiourethane:
PhT ○ based on A; ● based on ϵ ; PhU ◐ based on A

合チオウレタンの濃度 (mole/l.) であり, ϵ は PhT の自由 N-H の頂点分子吸光係数 (2.38×10^2 l/mole-cm.), b はセルの厚さ (cm.), K は平衡定数 (l./mole) である. K の平均値は 1.43 であった. 水素結合%を図 5 に示す.

3.6 PhT と PEG 6000 の水素結合

四塩化炭素への PEG の溶解度が小さいため, PhT と PEG 6000 の水素結合の定量的測定は困難であった. PEG 6000 を四塩化炭素へ溶解し, 約 0.5% 濃度の溶液を得た. 若干の加熱により溶解は容易となった. この溶液のスペクトルを記録したのち, 少量の PhT を溶液に添加しスペクトルを測定した. 結果を図 4 に示す. この測定における N-H 濃度は 0.002–0.004 mole/l. であり, PhT の自己会合が生じない程度の範囲にとどめてある.

図 4 では新しい吸収が 3262cm^{-1} に生じたことがみられ, PEG の -O- 単位がプロトンアクセプターとして働いていることがわかる. トランス自由 N-H から トランス N-H...O- 型への波数シフト $\Delta\nu$ は 156cm^{-1} である.

水素結合%とみかけの平衡定数は前述の方法で求まる. 頂点強度法にもとづく平衡定数は平均値 3.62 l./mole であった. 図 5 に PhT-DBE および PhT-PEG の水素結合%を $c_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{H}_2\text{O}}$ に対してプロットした結果を示す.

4. 考 察

自由 N-H 伸縮振動の領域に二つの吸収が得られ, 会合の生じないような高希釈状態でもこの二つの吸収は存在した.

二級アミドは多くの場合二つの吸収を示すことが Bellamy⁹⁾ によつてのべられている. γ -ブチロラクタムと δ -バレロラクタムのようなアミドは 3440 – 3420cm^{-1} に唯一の吸収を示し, 環状構造のシス N-H に帰属される. ベンズアニリドのようにトランス配置を持つアミドは若干高波数側の 3460 – 3440cm^{-1} に唯一の吸収を示す. そして大部分の二級アミドの連結した二つの N-H の吸収はシスとトランス回転異性体に帰属され, 相対的存在比はそれらの相対強度比から評価されている.

上述のことから, PhT の二つの自由 N-H はトランス型 (3418cm^{-1}) とシス型 (3393cm^{-1}) 回転異性体に帰属される.

他方, PhU はこの領域で唯一の吸収を持つことが知られている³⁾. PhT ではイオウの原子半径が PhU の酸素の原子半径より大きいので回転障害が大きくなり, 室温においてもシスとトランス異性体が独立して存在できると考えられる. PhU では内部回転は束縛されていず, 室温では回転異性体が区別されないのであろう. もしウレタン基の窒素原子の置換基が大きければ回転異性体が分離されると考えられるが, 実際, α -ナ

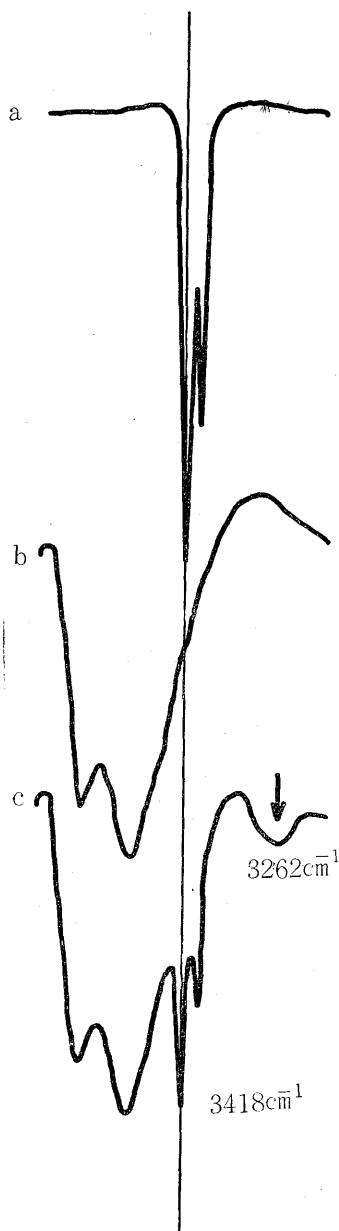


Fig. 4 Hydrogen bonding between N-H group of N-phenylthiourethane and poly(oxyethylene glycol) 6000 in CCl_4 :

(a) PhT, $c=0.0015 \text{ mole/l.}$, $b=2.0 \text{ cm.}$; (b) PEG 6000, $c=8 \text{ g./l.}$, $b=2.0 \text{ cm.}$; (c) PhT ($c=0.0015 \text{ mole/l.}$) + PEG 6000 ($c=8 \text{ g./l.}$), $b=2.0 \text{ cm.}$

フチルウレタン⁹⁾ や α -トリルウレタン⁹⁾ の場合自由 N-H の吸収の低波数側にショルダーがみられる。水素結合 N-H の吸収が生じはじめる濃度は PhT

では 0.005 mole/l. であり、これは PhU の 0.008 mole/l. にくらべて小さい。濃度が高くなると N-H の吸収は複雑となり、トランス-トランス、シス-シス、シス-トランス型の三つの結合 N-H が観察されるが、最も吸収強度の大きいものはトランス-トランス型であり、この型の水素結合の存在割合が最大であると考えられる。

濃度 1 mole/l. における自由 N-H とトランス-トランス結合 N-H の波数差 $\Delta\nu$ は PhT の場合 195 cm^{-1} であり、PhU³⁾ の 105 cm^{-1} よりずっと大きい。 $\Delta\nu$ は半経験的に水素結合の強さと関係づけられているので、PhT は PhU より強い水素結合能を持つと考えられる。この推測は水素結合の始まる最低濃度が PhT の場合 PhU にくらべて低いという前述の結果と一致している。

PhT の自己会合の水素結合%は図3にみられ、積分法と頂点強度法の一致はかなり良好である。図3には比較のため PhU の結果も示しており、低濃度の溶液では PhT は PhU より大きな水素結合%を持つことが明らかである。しかし両者の差は濃度が高くなるにつれて小さくなり、固体状態では PhT も PhU もほぼ100%水素結合の状態になると思われる。

水素結合の平衡定数は積分法では9.39、頂点強度法では 12.2 l./mole であり、PhU の積分法での値 3.77 l./mole にくらべて大きい。

PhT と DBE の水素結合の頂点強度法にもとづく平衡定数は 1.43 l./mole であり、PhU の場合³⁾ の0.456 (積分法にもとづく値) より大きい。

PhT と PEG 6000 の水素結合は図5にみられ、平衡定数の値 3.62 l./mole は PhT-DBE の場合より大きい。自由 N-H と結合 N-H の $\Delta\nu$ は 156 cm^{-1} であり、この値は PhU と PEG 6000 の場合の値³⁾ 127 cm^{-1} より大きい。

以上の考察より、PhT は PhU にくらべてより大きな水素結合能力を持つとの結論を得る。DBE と PEG の差をみると、図5および平衡定数の値より明らかにPEGはDBEより大きな水素結合%を与える。高分子型アクセプターの場合、ミクロスコピックにみればアクセプターエーテルが局在し濃度が高くなるためと考えられる。

PhT が PhU より大きな水素結合能力を持つという結論は、単に電気陰性度の差で説明することはできない。なぜならばイオウの電気陰性度は酸素に比べて小さく、 $\text{C}^{\delta+}=\text{S}^{\delta-}$ の分極は $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ より小さいと期待されるからである。イオウ原子が3d軌道を持ち、動的分極率が酸素原子に比べて大きいことが、より大きな水素結合能の原因であると考えられる。エ

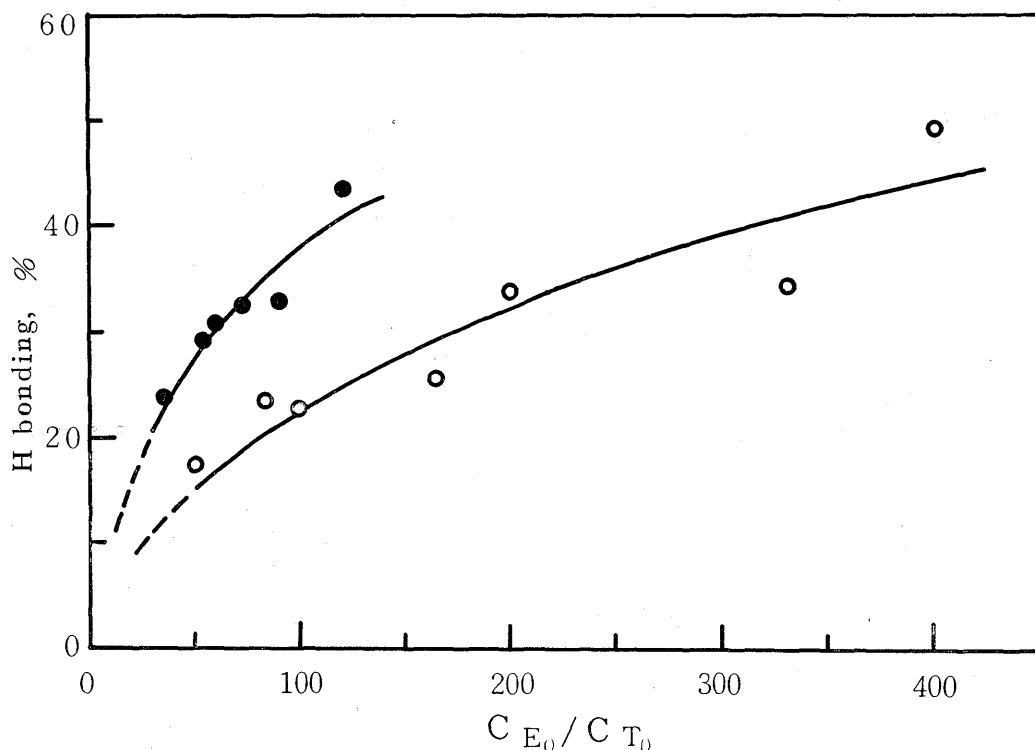


Fig. 5 The extents of hydrogen bonding between N-phenylthiourethane and ethers (DBE and PEG 6000). against the ratio of ethers to thiourethane :

○ PhT-DBE ; ● PhT-PEG 6000

ーテルとの水素結合の場合 PhT が PhU より強いプロトドナーとして挙動することも、 $N^{\delta-}-H^{\delta+}$ の分極が $C^{\delta+}=S^{\delta-}$ の分極のため容易になるとして説明できる。

以上の結論と考察からすれば、ポリチオウレタンの物理的性質がポリウレタンより劣ることを単に水素結合能の差に帰すことは危険であると考えられる。ポリウレタン弾性体の物性と水素結合に関する既報¹⁰⁾において、物性値の変化は水素結合%の変化によるものでなく鎖自身の性質の変化によると考えられることを指摘したが、ポリチオウレタンとポリウレタンの相違もまた同様、分子特性の変化に帰すことが妥当であろう。

終りに際し本研究に協力された豊福邦隆氏に感謝の意を表する。

文 献

1. 岩倉, 垣内, "近代工業化学 17 巻", 朝倉書店, 東京, 昭和41年, p.513.
2. 上村, 修士論文, 九州大学工学部応用化学科, 昭和44年.
3. T. Tanaka, T. Yokoyama, and Y. Yamaguchi, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 2137 (1968).
4. R. W. Bost and E. R. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 900 (1943).
5. IUPAC Commission on Molecular Structure and Spectroscopy, "Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers", Butterworths, London, 1961.
6. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, New York, 1964, p.205.
7. E. B. Wilson and A. J. Wells, *J. Chem. Phys.*, **14**, 578 (1946).
8. W. J. Potts, Jr., "Chemical Infrared Spectroscopy", Vol 1, John Wiley & Sons, New-York, 1963, p159.
9. 田中, 横山, 山口, 長沼, 古川, 工化, **74** 171.(1971)
10. T. Tanaka, T. Yokoyama, and Y. Yamaguchi, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 2153 (1968).