

Urea 誘導體의 I.R. Band Assignment 와 그들의 水素結合에 關한 研究

大田大學 化學科

金 涼 澤

(1969. 12. 22 접수)

I.R. Band Assignment of some Substituted Urea Compounds and Studies on their Hydrogen Bonding Character

by

Jong Taik Kim

Chemistry Department, Taejon Presbyterian College

(Received Dec. 22, 1969)

ABSTRACT

Band assignments in the infrared absorption spectra of the four substituted Urea compounds, Fenuron (3-phenyl-1, 1-dimethyl urea), OMU (3-cyclooctyl-1, 1-dimethyl urea), Herban (3-(hexahydro-4, 7-methanoidan-5-yl)-1, 1-dimethyl urea), and Monuron (3-(p-chlorophenyl)-1, 1-dimethyl urea), are made by analyzing the spectra obtained with various solvents. The results suggest that Fenuron and Monuron, each of which contain an unsaturated benzene ring, have a strong tendency to bond through both the amino group and the carbonyl oxygen. Herban and OMU, however, exhibit a much greater change in strength of the carbonyl bond than of the amino bond. It means that a strong hydrogen bonding occurs only at the carbonyl oxygen in the compounds.

序 論

Urea의 3450~3300cm⁻¹에서 나타나는 I.R. Band Assignment에 關해서도 見解가 많지만⁽¹⁾

⁽²⁾ 1500~1700cm⁻¹附近에서 나타나는 Band에

對해서도 意見이 相反되어 왔다⁽³⁾⁽⁴⁾.

특히 C-N Stretching 과 N-H deformation frequency에 對해서는 너무나 差異가 甚할 뿐 아니라 보다더 複雜한 Urea 誘導體인 Fenuron, OMU, Herban, 그리고 Monuron에 對한 報告는 아직 없다.

TABLE 1. Reported band assignments in the infrared absorption spectra of urea and some of its derivatives

Source	Band assignment* (cm ⁻¹)			Solvent or medium
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\delta(\text{N}-\text{H})$	
<i>Urea</i>				
Stewart (1957) ⁽²⁾	1686	—	1630	nujol
	1602			
Yamaguchi <i>et al.</i> (1957) ⁽⁵⁾	1678	1467	1629	KBr
Bellamy (1958) ⁽⁶⁾	1678	1467	1629	KBr
Spinner (1959) ⁽⁷⁾	1688	1627	1466	KBr
Laulicht <i>et al.</i> (1965) ⁽⁸⁾	1635	—	1650	nujol
Mortland (1968) ⁽⁴⁾	1605	1468	1682	KBr
			(Bend)	
			1630	
			(Scis)	
(Substituted ureas)				
<i>Dimethyl urea</i>				
Becher & Griffel (1956) ⁽⁹⁾	1624	1580	1263	
Stonestreet <i>et al.</i> (1966) ⁽¹⁰⁾	1639		1582	nujol
<i>Tetramethyl urea</i>				
Janssen (1961) ⁽³⁾	1645			KBr
Schaffer & Curran(1966) ⁽¹¹⁾	1640	1499	—	KBr

ν_s = stretching modes.

δ = bending modes.

故로 本研究은 이들에 대한 I.R. Band Assignment를 試圖하였으되 더 나아가서 이들의 水素結合성과 그 強度를 比較했다.

實 驗

1. 試藥 및 기기

再結晶된 Fenuron, (3-phenyl-1,1-dimethyl Urea)와 Monuron, (3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethyl urea)는 E. I. Dupont De Nemours & Co에서, 역시 再結晶된 OMU, (3-cyclooctyl-1,1-dimethyl urea) 및 Herban, (3-hexahydro-4,7-methanoindan-5-yl)-1,1-dimethyl urea)는 Bod-

ische Anilin & Soda Fabrik AG and Hercules Powder Company에서 求했으며 Spectroquality의 4鹽化炭素는 Fisher Scientific, 同級の *p*-dioxane은 Matheson Coleman & Bell, 그리고 同級の Chloroform은 J. T. Baker Chemical Co의 것이다.

Infrared Spectrophotometer는 Perkin-Elmer Model 457, Liquid Cell은 KBr Window를 使用하였다.

2. 實驗 方法

上記한 4種의 Urea誘導體를 4鹽化炭素, Chloroform, 그리고 *p*-dioxane溶媒에 各々 濃度 0.01~0.6M가 되도록 한다.

이렇게 얻어진 溶液은 0.1mm 내지 0.6mm 두께의 Teflon Spacer 를 사용하여 조절된 Liquid Cell 에 의해 I.R. Spectrophotometer 에 Mount 된다. Spectrogram 은 純溶媒를 Reference 로 얻어졌으며 Frequency 의 Identification 을 위하여 PolyStyrene 을 매번 使用하였다.

結果와 檢計

Fig. 1~4 에서 나타난 것과 같이 N-H Stretching band 는 4 鹽化炭素나 Chloroform 溶液內에서 3460cm⁻¹ 부근에서 나타났다. 그러나 모든 Urea 誘導體가 p-dioxane 溶液에서는 3400~3370 cm⁻¹ 로 떠러진 것을 볼 수 있으며 이는 p-dioxane

ne 의 Active 한 酸素와 水素結合을 하고 있음을 나타낸다.

Carbonyl Band 는 4 鹽化炭素溶液에서 Fenuron 과 Monuron 은 1685cm⁻¹ 에서 OMU 와 Herban 은 1660cm⁻¹ 附近에서 나타났는데 이 10~15cm⁻¹ 의 差異는 窒素原子에 置換된 飽和 Ring 과 不飽和 Ring 間의 electrophilic 性의 差異에서 온 것이다⁽¹²⁾.

이 Carbonyl Stretching Band 는 Chloroform 溶液內에서 20~30cm⁻¹ 의 低下를 보이는 同時에 Intensity 및 Band 의 幅도 增加하여 Hamilton 의 水素結合理論을⁽¹³⁾ 滿足시켰다.

p-Dioxane 溶液에서의 Fenuron 과 Monuron 의 Carbonyl Band 의 10cm⁻¹ 程度의 低下는 Dioxane

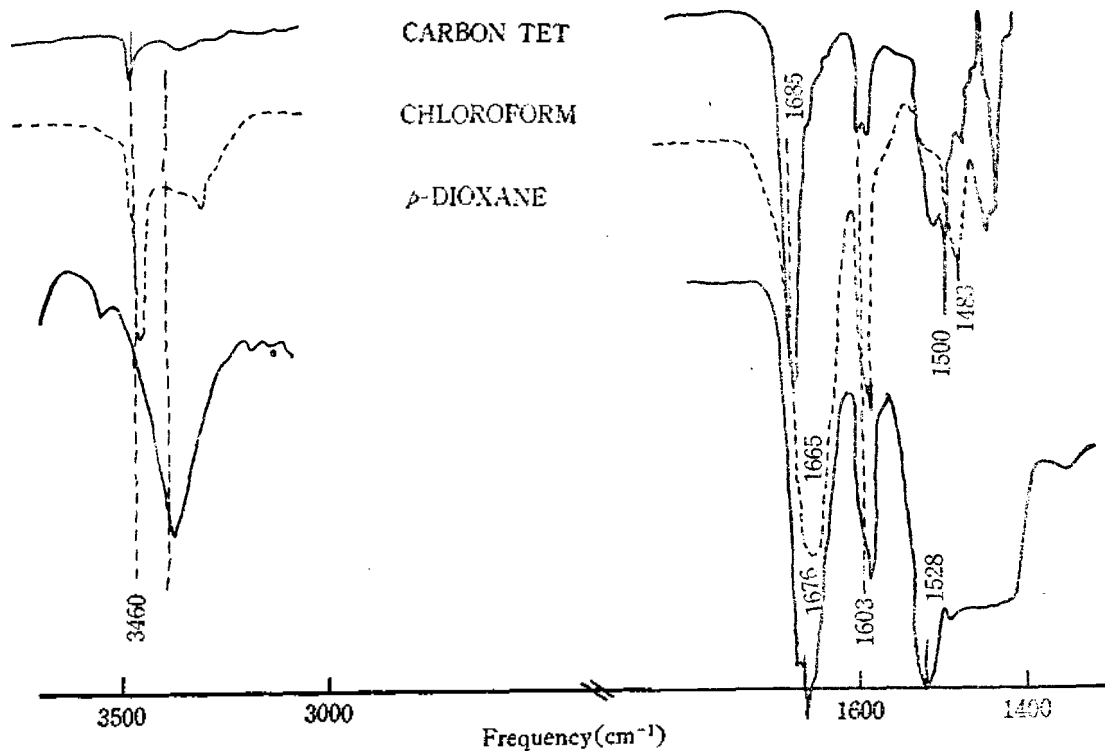


Fig. 1. Differential infrared absorption spectrograms of Fenuron in different solvents

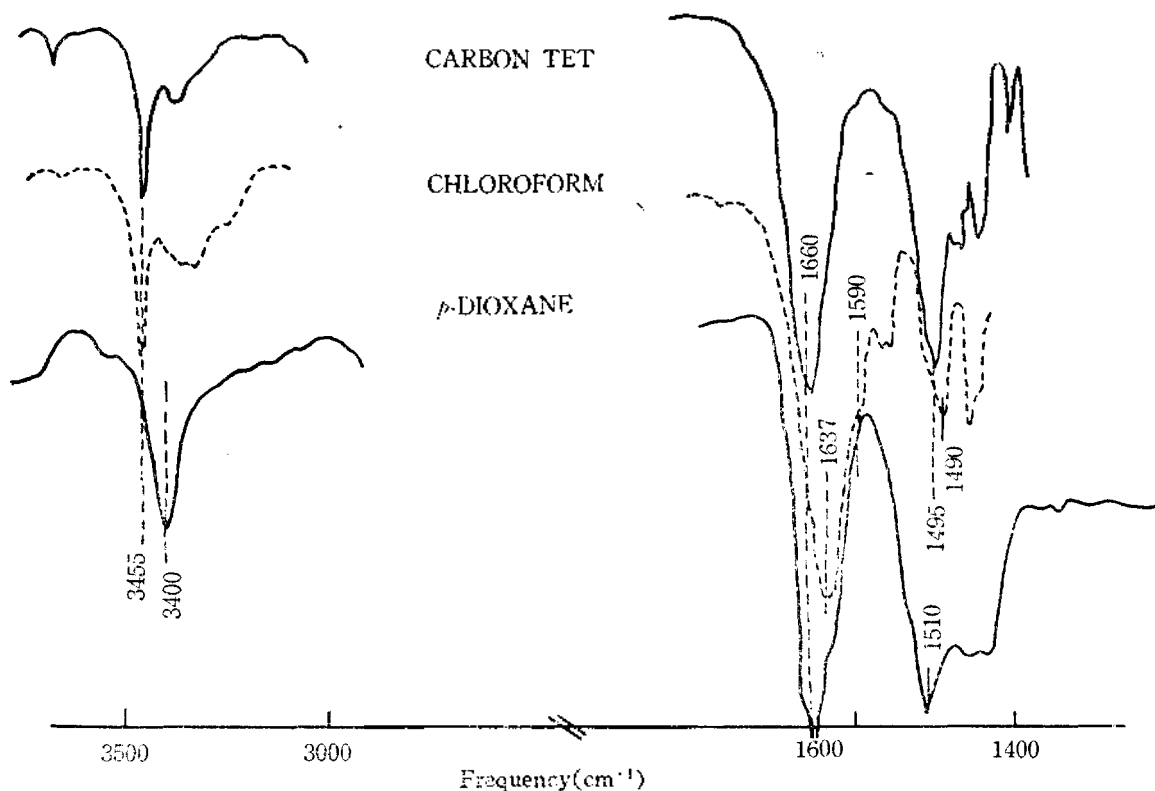


Fig. 2. Differential infrared absorption spectrograms of OMU in different solvents

의 酸素과의 강한 N-H...O Bonding 과 Phenyl 과 Chlorophenyl 置換基의 electrophilic Character 에 의하여 Carbonyl 電子가 C-N 쪽으로 Displace 된 탓일 것이다. 이 事實은 현저한 N-H Stretching Band의 Shift 로 더욱 확실하다.

N-H Bending Vibration의 경우는 以上の 두 Stretching Vibration의 경우와 같이 分明하지 못 하나 다음과 같은 두 가설을 세울 수 있다.

1). 1603cm^{-1} 부근의 弱한 Band 를 Fenuron 과 Monuron 의 Bending Vibration 으로 1620cm^{-1} 부근에 C=O Band의 Shoulder 로 나타난 Band 를 OMU 와 Herban 의 것으로 Assign 한다.

2) 固體의 경우 1540cm^{-1} 附近에서 그리고 4 鹽化炭素溶液의 경우 1495cm^{-1} 附近에서 나타난

TABLE 2. Frequencies of the N-H bending vibrations of four urea derivatives dissolved in various solvents

Urea	Band frequency (cm^{-1}) ^a					
	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	$\Delta\delta_3$	$\Delta\delta_4$
Fenuron	1485	1500	1525	1535	25	35
OMU	1490	1495	1510	1533	15	38
Herban	1490	1497	1509	1528	12	31
Monuron	1490	1495	1520	1535	25	40

^aSubscripts refer to solvents: 1=chloroform; 2=carbontetrachloride; 3=p-dioxane; 4=KBr Pellet; $\Delta\delta_3 = \delta_3 - \delta_2$; $\Delta\delta_4 = \delta_4 - \delta_2$

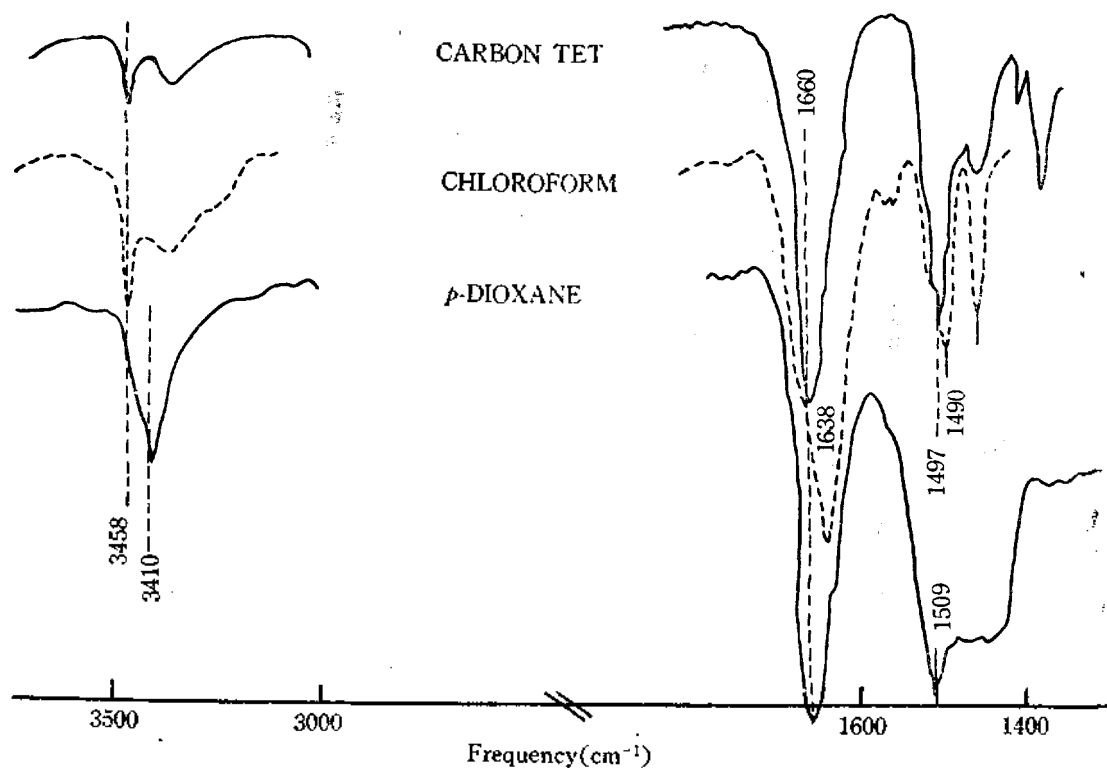


Fig. 3. Differential infrared absorption spectrograms of Herban in different solvents

Band를 N-H Bending Vibration으로 Assign한다.

以上の 두 假說中에서 前者는 Bellamy의 說⁽⁶⁾과 一致하지만 理論的으로 두假說이 다당함을 알 수 있다. 即 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 에 依한 水素結合이 일어날 때 N-H Bending Frequency는 그의 Intensity와 함께 增加하여야 할 것이며 이 事實은 p-Dioxane 溶液에서 1515cm^{-1} 附近으로 增加된 Shifting이 證明한다. 그리고 이 假說은 Amide로부터 얻어진 結果⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾와도 잘 一致한다.

N-H Bending frequency의 4鹽化炭素溶液과 Chloroform 溶液間의 差異는 이들 溶媒의 Dielectric Constant에 基因된다⁽¹⁵⁾.

그리고, 1603cm^{-1} 附近의 매우 弱한 Band는

TABLE 3. Band assignments in the infrared absorption spectra of four urea derivatives dissolved in carbon tetrachloride

Urea	Band frequency(cm^{-1})		
	$\nu(\text{N-H})^a$	$\nu(\text{C=O})^a$	$\delta(\text{N-H})^a$
Fenuron	3460	1685	1500
OMU	3455	1660	1495
Herban	3458	1663	1497
Monuron	3460	1684	1495

^a $\nu(\text{N-H})$ =N-H stretch vibration; $\nu(\text{C=O})$ =C=O stretch vibration; $\delta(\text{N-H})$ =N-H bending vibration.

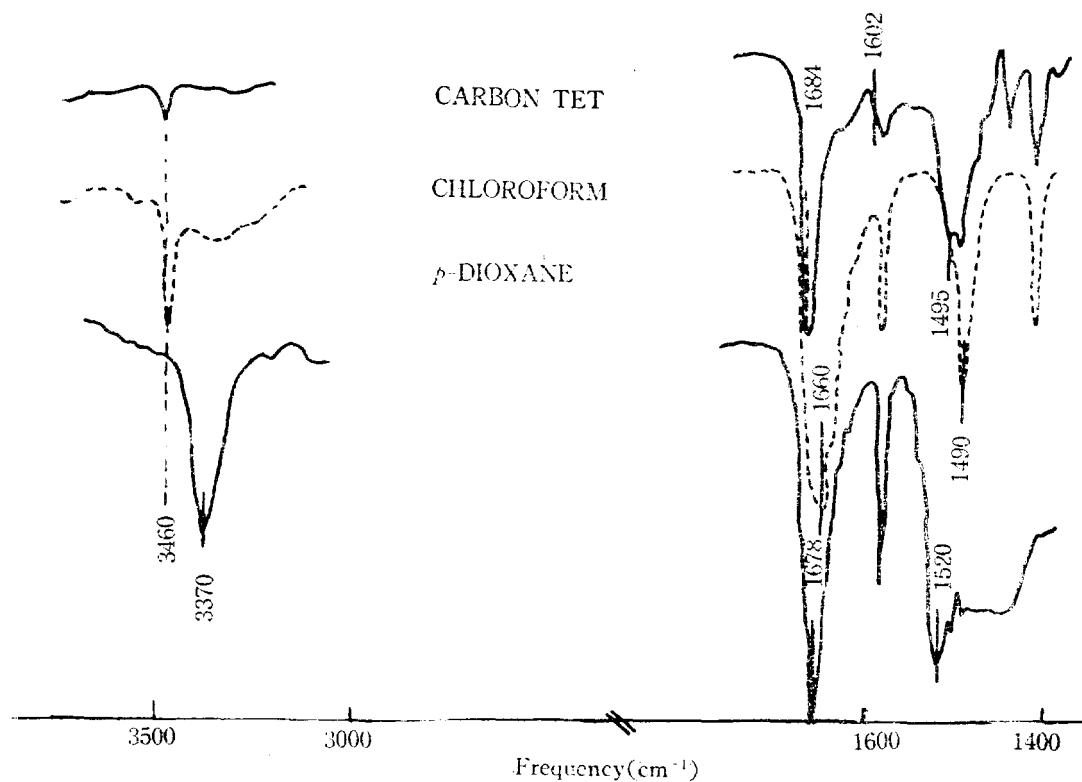


Fig. 4. Differential infrared absorption spectrograms of Monuron in different solvents

TABLE 4. Infrared absorption band frequency shifts and calculated bond force constants for four urea derivatives dissolved in carbon tetrachloride, chloroform, and p-dioxane

Urea	C=O Shift ^a		N-H Shift ^b	
	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ΔK (dyne/cm)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ΔK (dyne/cm)
Fenuron	-20	-5.71×10^4	-80	-3.21×10^4
OMU	-26	-7.41×10^4	-55	-2.21×10^4
Herban	-23	-6.66×10^4	-48	-1.94×10^4
Monuron	-20	-5.80×10^4	-90	-3.61×10^4

^aDifference in C=O stretch band frequency in chloroform as compared to carbon tetrachloride.

^bDifference in N-H stretch band frequency in p-dioxane as compared to carbon tetrachloride.

다른 Band의 변화에 크게 影響의 받지 않고 거의 固定된 것을 보아서 N-H의 Assymmetric Be-

nding(Scissoring)에 해당하는 것으로 推測되나 確實하지 않다.

C-N Stretching Vibration 은 上記한 水素結合에 依하여 C=N 2重結合性이 增加할 것이며 따라서 現저한 frequency 의 增加를 나타낼 것이다. 故로 *p*-Dioxane 溶液에서 1430cm^{-1} 부근에서 나타난 넓은 Peak 가 이 Vibration 과 관련된 것으로 보이나 確實性이 弱하다.

Urea誘導體의 水素結合 경향은 Table 4에서 나타난 $\Delta\nu$ 와 ΔK 의 값에서 比較할 수 있다. 勿論 溶媒自體의 効果에도 關係되겠지만 C=O...基를 통한 水素結合性이 N-H...에 依한 경우보다 一般적으로 優勢하며 特히 飽和 置換基를 가진 OMU나 Herban의 경우 더욱 現저하다.

其 反面 Fenuron이나 Monuron은 Phenyl 置換基의 Electrophilic 性에 因하여 比較的 強한 N-H...O 結合을 나타내며 特히 Monuron의 鹽素의 効果는 分明하다.

水素結合에 依한 C=O Band의 弱化는 free Carbonyl의 K의 값 2.4×10^6 dyne/cm에 比해 1/32~1/42 程度였으며 N-H Band의 弱化는 水素結合을 하지 않았을 때의 Bond Force Constant, 7×10^5 dyne/cm에 比해서 1/19~1/36에 該當하는 값이다.

REFERENCES

- 1) Svatos, G. F., C. Curran and J. V. Quagliano., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6159-6163. (1955).
- 2) Stewart, J. E., *J. Chem. Phys.* **26**, 248-254. (1957).
- 3) Janssen, M. J., *Spectrochim. Acta.* **17**, 475-485. (1961).
- 4) Mortland, M. M., *Clay Minerals* **6**, 143-156. (1966).
- 5) Yamaguchi, A., T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima, *Spectrochimica Acta* **10**, 170-178. (1957).
- 6) Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. 2nd Ed. Methuen, London. (1958).
- 7) Spinner, E. *Spectrochim. Acta.* **15**, 95-109. (1959).
- 8) Laulicht, J., S-pinchas, E. Petreanu and D. Samuel, *Spectrochim. Acta.* **21**, 1487-1494. (1965).
- 9) Becher, H. J. and F. Griffel, *Natur. Wissen. Heft.* **20**, 467 (1956).
- 10) Stonestreet, B. C., W. E. Bull and R. J. Williams, *J. Inorg. Nucl-chem.* **28**, 1895-1900 (1966).
- 11) Schaffer, S. M. and C. Curran, *Inorganic Chem.* **5**, 265-268. (1966).
- 12) Richards, R. E. and H. W. Thomson, *J. Chem. Soc.* 1248-1260 (1947).
- 13) Hamilton, W. C. and J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*. Benjamin, (1968).
- 14) Little, L. H., *Infrared Spectra of Adsorbed Species*. Academic Press. London. (1966).
- 15) Mizushima, S. I., M. Tsuboi, T. Shimanouchi and Y. Tsuda, *Spectrochim. Acta.* **7**, 100-107. (1955).