ラウリル硫酸ナトリウム溶液における カリウムイオンの挙動

五 島 綾 子・坂 本 恭 子

静岡薬科大学 (静岡市小鹿 2-2-1)

The Behaviour of Potassium Ions in Sodium Lauryl Sulfate Solutions

Ayako GOTO and Kyōkō SAKAMOTO

(Shizuoka College of Pharmacy (2-2-1 Oshika, Shizuoka))

It was found that KLS precipitates in NaLS-KCl mixtures in low NaLS concentrations, and precipitate decreases and finally disappears as the NaLS concentration increases. As this phenomenon is important in biological systems, e.g. those involving the interaction of metal ions with micellar bile salts in solution, it was of interest to us to observe this phenomenon and to study its mechanism.

The phenomenon was studied by measuring LS and potassium ion concentrations in filtrates of KCl-NaLS mixtures. As a result, the precipitation and dissolution zones were influenced by KCl concentration and temperature, and the precipitation zone was not observed above the Kraft point of KLS. It was further observed that as soon as the LS ion concentration reaches to the cmc, the KLS precipitate begins to decrease. Therefore, it was found that the dissolution zone was closely related to the micelle formation of LS ions.

But it was suggested that the KLS precipitate was not solubilized in the hydrocarbon core of micelle in the dissolution zone, because KLS was hydrophobic but not oleophilic as revealed by the measurement of solubilities of NaLS and KLS in several solvents.

Plot of $\Delta\kappa$ (=the difference between the calculated conductivity of KCl+NaLS and the observed conductivity of mixtures of KCl-NaLS) against the NaLS concentration showed that $\Delta\kappa$ increased until the maximum precipitate was reached and then decreased in the dissolution zone.

The decrease in $\Delta\kappa$ stopped at the point where the KLS precipitate disappeared and $\Delta\kappa$ remained constant there after.

Therefore, it was assumed from the above-mentioned results that the precipitate dissociates into potassium and LS ions in the dissolution zone, and LS ions take part in the micelle formation. Moreover, it was suggested that potassium ions are adsorbed on the surface of micelles because of their low hydration degree.

1 緒 言

界面活性剤の cmc や表面張力, Kraft 点などへの対イオンの影響については, 数多くの報告¹⁾があり, たとえば水和度の異なる KLS, NaLS, LiLSなどを合成しその効果を検討しているが, これらの現象は対イオンがミセル表面に吸着されることに深い関連があるといわれている。しかし, 問題にしている対イオンをもつ界面活性剤の性質とそれと同じ対イオンをもつ塩を界面活性剤に添加してその性質を調べる場合では様子が異なり, 塩を添加した場合は界面活性剤と添加塩の間にイ

オン交換が起こり一種の平衡状態に達するので²⁾その状況はより複雑になってくる。一方, 界面活性剤に電解質を添加して cmc の低下や可溶化力の影響などを報告した例³⁾は多数あるが, それらは Kraft 点以上, たとえば K 塩を添加した場合は 40°C という Kraft 点以上での検討であり, Kraft 点以下での界面活性剤と添加塩の相互作用についての検討は, Vold らの ZnCl_2 と NaLS の相互作用の報告⁴⁾以外にその例は少ない。一方, ラウリルサルフェートの Na 塩, Ca 塩, およびラウリルスルホネートの Na 塩, Ca 塩の混液は一方の溶解度の低い界面活性剤が溶解度の高い界面活性剤により極性型可

溶化されたものである⁹⁾といわれており、また J.T. Pearson らは極性有機化合物を含む、高濃度の NaLS 溶液中での Ca^{2+} 挙動の研究を行なっているが⁹⁾、これらの現象はたとえば胆汁酸ミセル溶液と金属イオンの相互作用など biological system において重要と思われる。

そこで一定濃度の KCl 溶液に NaLS を添加したとき、NaLS の低濃度では KLS 沈殿を生じ、NaLS が高濃度になるにつれ沈殿量は増加し、極大点を通り、やがて減少し、生成されなくなる現象について考察し、その機構を検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

本研究には、次の各種試薬を用いた。

NaLS (sodium lauryl sulfate) は日光ケミカルズ製品をエタノールより3回再結晶した。KLS (potassium lauryl sulfate) は KCl と精製 NaLS を混和し 20°C 2 hr 放置後得た KLS をガラスろ過器でろ過し、冷水で洗い冷水から3回再結晶して得た⁷⁾。得られた KLS は以下に述べる塩化第二水銀法に従い K イオンを定量し、その結果 96.3% 含んでいることがわかった。非イオン界面活性剤としては Nikkol BL 25 (polyoxyethylene laurylether) をそのまま使用した。

KCl, LiCl, NH_4Cl , NaCl は特級試薬をそのまま使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 種々の濃度の NaLS 溶液と調製時 10, 15, 20 m M-KCl の混液 100 ml を 48 hr 27±0.1°C および 20±0.1°C で振盪後、Sartorius Membrane Filter Gm blt (0.2 μ) を用い吸引ろ過し、そのロ液について次の実験を行なった。

2.2.1.1 ロ液中の LS^- の定量。指示薬 エオシンを用いて 5 mM-セチルピリジニウムクロリド標準液で定量した⁸⁾。

2.2.1.2 ロ液中の K^+ の定量。塩化第二水銀法⁹⁾に従い定量した。

2.2.1.3 色素法によるミセル形成の確認。色素はピナシアノールクロリドを用い日立分光光度計 101 型で測定した。

2.2.2 KLS, NaLS 溶解度測定。常法に従い、水、ベンゼン、アセトン、ブタノールのおおのの溶媒および非イオン界面活性剤溶液に過剰の KLS および NaLS を加え、24 hr 一定温度で振盪し、上澄み液中の LS^- を定量して溶解度を求めた。

2.2.3 2.2.1 と同様に調製した NaLS-KCl 混液の比伝導度を三田村理研工業製電気伝導度測定装置でセルは柳本製セル C 型を用いて 27±0.1°C で測定した。

2.2.4 2.2.3 と同様に NaCl, NH_4Cl , LiCl と NaLS 混液の比伝導度を測定した。

3 結果と考察

Fig.-1 において KCl 濃度が調製時、10, 15, 20 mM にして 27±0.1°C で各種濃度の NaLS と反応させた NaLS-KCl 混液をろ過し、そのロ液について LS^- を定量して得た曲線が実線で示されている。また調製時の NaLS 濃度からロ液の LS^- 定量より得た LS^- 量を差し引いたものを見かけの KLS の沈殿としてプロットしたものが点線で示されている。

Fig.-1 The influence of KCl conc., on LS^- conc. in filtrates and amount of KLS precipitated vs. NaLS conc. curves for mixtures of KCl-NaLS at 27°C.

見掛けの KLS 沈殿量は調製時の NaLS 濃度が高くなるとともに増加し、極大点を通り減少しさらに NaLS の濃度が高くなると沈殿は生成されなくなる。このように NaLS 濃度の増加につれ、沈殿領域と再分散領域が現われるが、これはゼラチンと NaLS の相互作用で一定の pH のもとにおいて見られる現象¹⁰⁾と類似している。この極大点までの沈殿領域では、通常の沈殿反応で一定の溶解度積をもつと考えられる。また KCl 濃度の増加につれ、沈殿領域も再分散領域も NaLS の高濃度に移行する。

ここで温度によって曲線がどのように変化を受けるかを検討するため、32.0, 27.0, 20.0°C について KCl 15 mM で同様の実験を行ない比較した。その結果が Fig.-2 に示してある。

Fig.-2 The influence of temperature on LS^- conc. in filtrates and amount of KLS precipitated vs. NaLS conc. curves for mixtures of KCl-NaLS.

このように温度が低くなると沈殿領域は全体に増加し再分散領域のコウ配はなだらかになる（ここで見かけの沈殿が $20^\circ C$ において極大点のところで 15 mM 以上であるが、これは生成した KLS に LS^- が吸着してこのような値になったと考えられ、 LS^- 定量による相対的な現象の比較にはさしつかえないと思う）。 $32^\circ C$ では沈殿領域がみられないが、これは KLS のクラフト点が $32^\circ C^{11)}$ であることから予想されることである。

Table-1 Relation between cmc and LS^- conc. of filtrates at maximum precipitation.

KCl conc. (mM)	cmc of filtrates of mixtures at $27^\circ C$	LS^- conc. of filtrates at maximum precipitation (mmol)
10	4.77	5.20
15	4.63	5.00
20	4.16	4.80

Table-1 には沈殿量の極大点における口液の LS^- 濃度と口液の cmc の関係が示されている。沈殿量の極大点における口液の LS^- 量が添加 KCl 濃度の増加とともに減少しているが、いわゆる対イオンのミセル表面への吸着によるイオン基間の反発作用の減少によるミセル形成促進による cmc の低下と関連があると思われるので、実験方法 2・2・1・3 に従い色素法で cmc を測定した。これより沈殿曲線の極大点の少し前でピナシアノールの色調が変わるが、一般に色素法は電気伝導度法などより低めの cmc を与えるので、極大点付近でミセル形成がはじまると予想される。しかも $20^\circ C$, 15 mM -KCl においても沈殿量の極大点における口液の LS^- 濃度が 4.8 mM であり、また口液の cmc は 4.65 mM

で値が近い。すなわち、沈殿が減少していく現象は溶液中の LS^- のミセル形成と密接な関係があり、これはクラフト点がミセル形成と直接関係があり、その温度における溶解度が cmc に相当することに対応している。

界面活性剤が保護分散作用があることは周知のことであるが、ここで生成された KLS 沈殿も東洋濾紙 No. 2 を通過してしまい、よく分散され微細であることが観察された。先の報告の界面活性剤存在下における疎水性ゾルの安定性¹²⁾の中で検討したように、 LS^- などは van der Waals 力が強いので特異的に粒子表面に吸着されて密な Stern 層を形成し安定化されることが、電位の非常測定より推測された。それゆえ生成された KLS に LS^- が吸着されて KLS が保護分散されていると予想される。ここで定性的ではあるが、 20 mM -NaLS 溶液中に 15 mM になるように KCl を添加し $48\text{ hr } 27^\circ C$ で振とう後、室温で三田村製マイクロ電気泳動装置で測定した結果、沈殿粒子は負に荷電していることがわかった。おそらくこれは LS^- 吸着によるものと推測された（ここで電位を測定しなかったのは測定時恒温に保てないため粒子の泳動度に非常にばらつきがあったからである）。

Fig.-3 Plot of amount of KLS precipitated as calculated from LS^- and K^+ conc. in filtrates against NaLS conc. in mixtures of KCl-NaLS.

Fig.-3 は K^+ と LS^- の定量より得た 15 mM -KCl と NaLS の混液の沈殿曲線の比較である。ここで LS^- 定量より得た沈殿量の方が K^+ 定量より得たものより高いことを示しているが、この原因の一つとして先の KLS が負に帯電していることから考えあわせ KLS が LS^- を吸着していることが予想される。

ここで Fig.-1 に見られる沈殿が減少してゆく状況は NaLS 溶液に KLS が分散溶解されてゆくと考えられるので、NaLS 溶液のかわりに非イオン界面活性剤として Nikkol BL 25 (polyoxyethylene lauryl ether) 溶液に KLS を加え、非イオン界面活性剤 ($0.03, 0.1, 0.5$

Table-2 Solubilities of NaLS and KLS in several solvents.

Solvents Materials	Temperature (°C)	Water	Benzene	Acetone	Butanol	Nonionic detergent solution		
						0.03%	0.1%	0.5%
NaLS g/100 ml	20	15.00	0.102	0.091	0.108	—	—	—
	27	27.30	0.126	0.100	0.123	—	—	—
	37	32.40	0.139	0.174	0.192	—	—	—
KLS g/100 ml	20	0.123	0.001	0.071	0.074	0.163	0.229	0.488
	27	0.176	0.034	0.104	0.080	0.264	0.426	0.905
	37	3.108	0.025	0.134	0.107	—	—	—

%) に対する KLS の溶解度を水に対する溶解度と比較して **Table-2** に示した。

ただし、この非イオン界面活性剤溶液の cmc は 0.1 % である。これより KLS は NaLS 溶液ばかりでなく、非イオン界面活性剤溶液においても同様な現象を示すことがわかった。このような現象の一因として NaLS に比べ KLS が水に対する溶解度が低いことより、KLS が NaLS よりも hydrophobic であることがわかるので、oleophilic であることが予想される。すなわち、もし KLS が oleophilic であれば、**Fig.-1** のような KLS 沈殿量が極大点を通り、やがて減少していくこの過程で、**Fig.-3** が示すように、KLS のまわりに LS^- がかなり吸着されていると思われることから、吸着された LS^- が解離しないで KLS をその炭化水素基を内側に向けてとりかこみ可溶化して再分散したと考えられる。そこで KLS と NaLS の水、ベンゼン、アセトン、ブタノールの各種溶媒に対する溶解度を測定し、その結果を **Table-2** に示した。水に対しては KLS は NaLS に比べ溶解度は低く、KLS のクラフト点以上の 37°C においても NaLS に比べれば溶解度はずっと低い。しかし、ベンゼン、アセトンに対しては NaLS、KLS とともに非常に低い溶解度であり、KLS が NaLS に比べより oleophilic とはいいがたい。そこでミセル状 NaLS により近いと思われるラウリルアルコールに対する溶解度を測定したいと考えたが、溶媒留去が困難なため、ブタノールについて測定したが同様の結果である。すなわち、溶解度測定より KLS が NaLS に比べ oleophilic とは考えられず、KLS の場合は hydrophobic=oleophilic ではなく、oleophilic でも hydrophilic でもない。

そこで KLS 沈殿量が極大点を経て減少していく状態は KLS が K^+ と LS^- に解離して溶解していくと推定されるので、実験方法 2・2・3 に従い KCl と NaLS 混液の比伝導度を測定した。その結果が **Fig.-4** に示されている。

すなわち **Fig.-4** においては、KCl と NaLS 混液の比伝導度の実測値を NaLS 濃度に対してプロットしてある。この結果より、**Fig.-5** に示すように KCl、NaLS

がおのおのの濃度で単独に存在する場合の比伝導度の和 ($\kappa \cdot KCl + NaLS$ とする) より KCl と NaLS の混液の比伝導度の実測値、すなわち **Fig.-4** における κ をさし引いたもの、 $\Delta\kappa = \kappa \cdot KCl + NaLS - \kappa$ をプロットした。

ここで KCl と NaLS おおのの比伝導度の和 ($\kappa \cdot KCl + NaLS$) は KCl と NaLS がなんら相互

作用がないと仮定した場合の値であるので、 $\Delta\kappa$ は KCl と NaLS の相互作用の大きさを知る尺度になると考えられる。**Fig.-5** において点線は比較として **Fig.-1** で得た LS^- 定量より得た見掛けの沈殿量を示したが、これより沈殿量の極大に達するまでは、 $\Delta\kappa$ は増加していくことがわかる。これは KLS 沈殿の生成量が增大して

Fig.-4 Plot of specific conductance (κ) of mixtures of KCl-NaLS against NaLS conc. at 27°C. **Fig.-5** Plot of $\Delta\kappa$ and amount of KLS precipitated in mixtures of KCl-NaLS against NaLS conc.

いくためと思われ、 $K^+ + LS^- \rightarrow KLS \downarrow$ の反応が進行していることを示す。ここで KLS が解離しないでミセルに可溶化され、再分散されるとするならば、一般の沈殿反応と同じく $\Delta\kappa$ は極大点よりほぼ一定となるはずであるが、沈殿量の減少とともに減少していることは、KLS が K^+ と LS^- に解離したためと考えられる。また Table-1 のように溶液中の LS^- のミセル形成の始まりとともに、沈殿量が減少しはじめることと対応しているので、この沈殿は K^+ と LS^- に解離するが、溶液中の単分子の LS^- は cmc を越えているので解離した LS^- はミセル形成に関与し、また溶液中の遊離の K^+ はミセルに吸着されて $\Delta\kappa$ の値を下げていていると考えられる。これは沈殿が減少し、生成されなくなる NaLS 濃度とほぼ一致して $\Delta\kappa$ もほぼ一定となることからいえる。すなわち K^+ と LS^- に完全に解離し、 K^+ が遊離の状態となるならば $\Delta\kappa$ もゼロに近づくはずであるが、まだかなり高い値をもつことは K^+ が NaLS ミセルに Na^+ と交換吸着¹³⁾ されたかまたは過剰に吸着されたためと考えられる。

そこで LiCl, NaCl, NH_4Cl 溶液を KCl の場合と同様に調製し、27°C で比伝導度を測定して Fig.-5 のように計算して求めた値、たとえば Li^+ については $(\kappa \cdot LiCl + NaLS - \kappa) = \Delta\kappa$ を NaLS 濃度に対してプロットしたものが Fig.-6 である。

Fig.-6 Relation between $\Delta\kappa$ of mixtures of electrolytes-NaLS and NaLS conc.

ただし、塩濃度が 15 および 20 mM についてもほぼ同様の傾向を得たので省略する。Li, Na, NH_4 塩と NaLS の混液は沈殿を形成しないで、27°C では溶液として存在し、かつ Table-3 に示すように、水和度が $Li^+ > Na^+ > K^+ \approx NH_4^+$ で K^+ と NH_4^+ は水和度はほぼ等しく、陽イオンの移動度も NH_4^+ と K^+ はほぼ等しいので、KLS 沈殿が NaLS 高濃度になると減少してくる状態において、 K^+ の水和度がどのような影響を $\Delta\kappa$ -NaLS 濃度曲線に及ぼしているかを他のイオンと

Table-3 Hydration number and equivalent conductivity.

Electrolyte	Hydration number	Cationic ion	Equivalent conductivity at 25°C
LiCl	4.3	Li^+	38.68
NaCl	2.7	Na^+	50.10
KCl	1.7	K^+	73.50
NH_4Cl	1.1	NH_4^+	73.56

比較検討することにおいて意義があると思われた。

一般にミセル溶液の伝導度曲線に及ぼすイオンの性質として、電荷の大きさ、イオン半径（水中では水和度）、分極率が問題になるが、陽イオンの分極率は陰イオンほどの差がないので、それほど影響はないと考えられ、また電荷の大きさは等しいので水和度の違いが問題となる¹³⁾。Fig.-6 は水和度が小さくなるにつれ $\Delta\kappa$ は大きくなり、また NaLS の高濃度における K^+ の $\Delta\kappa$ と NH_4^+ の $\Delta\kappa$ はほぼ等しい。これは NH_4^+ と K^+ の水和度がほぼ等しいので溶液の状態が似ているためと想像される。ここで NaLS に調製時にそれぞれ 10 mM になるように LiCl, NaCl, NH_4Cl を加えたときの cmc は、27°C で電気伝導度法よりそれぞれ 5.6, 5.0, 4.6 mM で（ただし NaLS の cmc は 8.2 mM である）、水和度の大きい対イオンほど cmc は大きく、それゆえ水和度の大きい対イオンほど水に引きとめられやすく、ミセルへ吸着が少ないことを示しているが、cmc 以上ではたとえば Li^+ の場合、 $NaLS + LiCl \rightleftharpoons LiLS + NaCl$ で NaLS と LiLS の混合ミセルの形成が考えられ、水和度の大きいものはその交換反応が小さく吸着が少ないのであるが、水和度が小さくなるとその逆になり、交換反応が大きく吸着が大きくなると思われる。ただし NaCl を加えた場合も $\Delta\kappa$ が大きくなることは交換反応による吸着ばかりでなく、ミセル表面への吸着量が全体に増加すると考えられる。しかし Fig.-6 の曲線が NaLS ミセルへの吸着をそのまま現わすとはいいたくない。なぜなら電解質を加えることにより cmc が低下してミセル量が増加すること、また界面活性剤の濃度、イオン濃度が高くなるとその溶液中におけるイオンの移動はイオン相互間の静電的作用により拘束されること、ミセル数がイオン強度に依存すること¹⁴⁾（ただし、本実験の場合 10~20 mM 程度で低いので、その影響は無視してさしつかえないと思われる）からである。これらの点については、今後 Na^+ 活動度の測定より検討するつもりである。以上のように沈殿が減少し消失過程では、 K^+ が水和度の低いことによりミセル表面に吸着されていると考えられる。Stigter¹⁵⁾ はミセル表面への対イオンの吸着を化学ポテンシャルで模型的に説明しているが、非常に複雑で溶液中の遊離の K^+ 、吸着 K^+ を明確にとらえることはむずかしい。

結論として KCl-NaLS 混液において、NaLS の低

濃度では KLS 沈殿を形成するが、NaLS 濃度が高くなり溶液中の LS^- が cmc に達すると、KLS は解離して LS^- はミセル形成に関与し、 K^+ は Na^+ に比べ水和度が低いので、ミセル表面に Na^+ と交換吸着されると考えられる。

この実験にあたり、暖かいご助言を下さいました遠藤文男教授をはじめ、この実験に協力下さいました渡辺能子さん、岩本喜久子さんに深く感謝の意を表します。

(昭和 46 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) 目黒, 近藤, 油化学, **9**, 346 (1960); 目黒ら, 日化, **77**, 1236 (1956); 目黒, 近藤, 同誌, **80**, 818 (1959); S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 371 (1960)
- 2) 目黒, 近藤, 日化, **80**, 821 (1959)
- 3) R. Matuura *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 552 (1962); E.K. Mysels, K.J. Mysels, *J. Colloid. Science*, **20**, 315 (1965); 西, 今井, 笠井 “界面活性剤

- 便覧”, p.137, 264 (1960), 産業図書
- 4) R.D. Vold, H. Singh, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 424 (1962)
- 5) H.B. Klevens, *Chem. Rev.*, **47**, 1, (1950)
- 6) J.T. Pearson, A.S.C. Lawrence, *Trans. Faraday. Soc.*, **63**, 488 (1967)
- 7) S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 371 (1960)
- 8) 青木, 岩山, 薬誌, **79**, 522 (1958)
- 9) 向山, 化学の領域, **10**, 103 (1956); H. Flaschka, H. Abdine, *Z. Anal. Chem.*, **144**, 415 (1955)
- 10) K. Tamaki, B. Tamamushi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 555 (1955)
- 11) 伊能, 日化, **79**, 166 (1957)
- 12) 遠藤, 五島, 薬剤学, **30**, 142 (1970); 遠藤, 五島, 同誌, **31**, 83 (1971)
- 13) 近藤, 目黒, 日化, **81**, 1047 (1960)
- 14) M.F. Emerson, A. Holtzer, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3718 (1965)
- 15) D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3603 (1964)

チオステアリン酸 S-エステルの合成と性状

水田政輝・加藤晋二・石原秀晴・平林芳夫

岐阜大学工学部 (岐阜県各務原市那加門前町)

Syntheses and Properties of S-thiostearates

Masateru MIZUTA, Shinji KATO, Hideharu ISHIHARA and Yoshio HIRABAYASHI

Faculty of Engineering, Gifu University (Nakamonzen-cho, Kagamigahara-shi, Gifu-ken)

Most of the S-thiostearates ($C_{17}H_{35}COSR'$) were prepared by heating the appropriate alkyl halides with S-potassium thiostearates in ethanol-ether. The S-thiostearates prepared were as follows: R' = methyl, *n*-butyl, *iso*-butyl, *sec*-butyl, *tert*-butyl, *n*-hexyl, heptyl, octyl and dodecyl. S-*sec*-butyl, S-heptyl and S-octyl thiostearates thus prepared are believed to be new compounds and they showed the melting points of 24.4~24.6, 45.0~45.2 and 44.5~45.0°C, respectively. S-*n*-hexyl thiostearate showed the melting point of 37.3~37.5°C, which was lower than that reported before.

Each of the series of the S-thiostearates shows an alternation of the melting points. Fig.-5 represents the plot of the melting points of S-thiostearates against the number of carbon atoms (R') in the S-thiostearates. The odd members in the S-thiostearates melt at higher temperature than the even members.

The ultraviolet absorption spectra of the S-thiostearates were also measured in cyclohexane solution, and the effect of R' on the $\pi \rightarrow \pi^*$ band (234 m μ) and $n \rightarrow \pi^*$ band (270~300 m μ) was studied. The λ_{max} and ϵ_{max} did not appear which might be affected by the R' (Table-2).

Further, the infrared absorption spectra of the S-thiostearates were measured in a KBr disk. The S-thiostearates having straight chain R' give no influence on the ν_{max} of $\nu C=O$ band and $\nu C=S$ band, but ν_{max} of the $\nu C=O$ band seems to shift toward small wave numbers (cm^{-1}) according to the branches of R' (Fig.-2).