N-フェニルウレタンの水素結合におよぼす溶媒効果^{*1,*2}

(昭和 44 年 5 月 28 日 受理)

田中 武英・横山 哲夫・山口 幸男・長沼 清浩^{*3}

N-フェニルウレタンの水素結合におよぼす各種溶媒の効果を赤外吸収スペクトル法によって検討した。ウレタン基の遊離 NH の伸縮振動の吸収およびウレタン基同志の結合 NH の伸縮振動の吸収は溶媒の種類によらず、それぞれ $3440\sim 3455\text{ cm}^{-1}$, $3330\sim 3355\text{ cm}^{-1}$ にみられた。溶媒との結合 NH の伸縮振動の吸収は溶媒の種類により大きな影響を受け、脂肪族・脂環族エーテルは最も低波数の $3290\sim 3310\text{ cm}^{-1}$, ケトン $3315\sim 3320\text{ cm}^{-1}$, エステル $3350\sim 3355\text{ cm}^{-1}$, 芳香族エーテル $3345\sim 3355\text{ cm}^{-1}$, ベンゼン環 (π -水素結合) は $3400\sim 3420\text{ cm}^{-1}$, 塩素化炭化水素は最も高波数の $3420\sim 3435\text{ cm}^{-1}$ に現われた。NH に対する溶媒のプロトン受容力は、脂肪族・脂環族エーテルが強く、以下ケトン, エステル・ウレタン・芳香族エーテル, ベンゼン環, 塩素化炭化水素の順であった。ウレタン基の C=O 伸縮振動の吸収も NH の場合と同様に溶媒の種類に影響を受けたが、その程度は小さかった。その他ウレタンの濃度変化による影響に対しても考察を加えた。

1 緒 言

OH や NH などの基が N や O などの電気陰性度の高い原子と水素結合を形成することは古くから知られている現象である。

OH や NH 基を有する種々の化合物、例えばアルコール、フェノール、アミン、アミド、ラクタム、酸などの水素結合力に関しては多くの詳細な研究がなされており、坪井¹⁾ はこれらの研究結果から、多くの化合物をプロトン供与力およびプロトン受容力の強さの順に整理している。しかしアミドとエステルの組み合わせた構造を持つウレタン化合物 ($\text{R}-\text{NHCOO}-\text{R}'$) の水素結合能力についての詳細な基礎的研究はなされていない。本研究ではモデルウレタンとして N-フェニルウレタン ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHCOO}-\text{C}_2\text{H}_5$) を使用し、その水素結合が種々の溶媒 (脂肪族塩素化炭化水素, エーテル, ケトン, エステル, 芳香族化合物など) 中でどのような影響を受けるかを検討することを目的とした。

ポリウレタン中のウレタン基の水素結合がポリマーの物性、例えばガラス転移温度、弾性率、密度、膨潤度、自己補強効果、くりかえし変形による軟化などにおよぼす効果については、数報報告がなされている²⁻⁶⁾。しかし、ポリウレタン主鎖中にはウレタン基のほか、エーテル基、エステル基、芳香環、その他の官能基を含み、ウレタン基だけの効果としてみることは困難である場合が多い。この報告ではウレタン-溶媒の二成分系について、赤外

吸収スペクトルを用いて水素結合を研究した結果を述べるが、本研究の結果はポリウレタンの構造と物性 (極性基と物性) との関係の解釈において有用な基礎的知見となる。

2 実 験

2.1 N-フェニルウレタン

過剰の無水エチルアルコール中にフェニルイソシアネートを加え、浴温 100°C で 1 時間加熱還流した。その後、未反応のエチルアルコールを蒸留で除去し、析出した N-フェニルウレタンをエチルアルコール-水系の混合溶媒で数回再結晶したものをを用いた。融点 $51\sim 52^\circ\text{C}$ (文献値 $52\sim 53^\circ\text{C}$)⁷⁾。

2.2 赤外吸収スペクトル測定用溶媒

使用した溶媒とその誘電率⁸⁾, 双極子能率⁹⁾を極性基の種類別に分類したものを表 1 に示す。各溶媒の精製は常法^{8,9)}にしたが

表 1 溶 媒

名 称	種 類	化 学 構 造	誘 電 率 ⁸⁾	双極子能率 (Debye) ⁹⁾
ジクロロメタン	脂肪族塩素化炭化水素	CH_2Cl_2	9.08	1.55
クロロホルム	"	CHCl_3	4.806	1.15
四塩化炭素	"	CCl_4	2.238	0.00
ジエチルエーテル	脂肪族エーテル	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	4.335	1.15
ジイソプロピルエーテル	"	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.88	1.22
テトラヒドロフラン	脂環族エーテル			1.71 ^{a)}
ジオキサン	"		2.209	0.45
アニソール	芳香族エーテル		4.33	1.20
フェネトール	"		4.22	1.0
アセトン	ケ ト ン	CH_3COCH_3	20.70	2.72
酢酸エチル	エ ス テ ル	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	6.02	1.81
n-ヘキサン	脂肪族炭化水素	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	1.890	0.08
シクロヘキサン	"		2.023	0
ベンゼン	芳香族炭化水素		2.284	0
トルエン	"		2.379	0.39
エチルベンゼン	"		2.412	0.35
クロロベンゼン	芳香族塩素化炭化水素		5.621	1.56

a) C. P. Smith, W. S. Walls, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3230 (1932).

*1 この報文を「ポリウレタン系合成ゴムに関する研究 (第 12 報)」とする。

*2 前報 (第 11 報), 山口幸男, 吉武紀道, 横山哲夫, 田中武英, 高分子化学 26, 651 (1961)。

*3 Takehide TANAKA, Tetsuo YOKOYAMA, Yukio YAMAGUCHI, Seikou NAGANUMA 九州大学工学部応用化学教室: 福岡市箱崎町。

1) 坪井正道, 化学の領域, 7, 611 (1953)。

2) 田中武英, 横山哲夫, 山口幸男, 第 16 回高分子討論会, 福岡 (1967)。

3) Yu. M. Boyarchuk, L. Ya. Rappoport, V. N. Nikitin, N. P. Apukhtina, *Polymer Sci. USSR*, 7, 859 (1965)。

4) N. P. Apukhtina, Ye. G. Erenburg, L. Ya. Rappoport, *Polymer Sci. USSR*, 8, 1160 (1966)。

5) T. Tanaka, T. Yokoyama, Y. Yamaguchi, *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 2153 (1968)。

6) J. H. Saunders, K. C. Frisch, "Polyurethanes: Chemistry and Technology Part I, Chemistry", Interscience Pub. Inc., New York (1962) p. 261。

7) P. G. Strecher "The Merck Index", 8th ed. Merck & Co., Inc. Rahway, N. J., USA (1968) p. 820。

8) A. Weissberger (Editor), "Organic Solvents", 2nd ed. Interscience Pub. Inc., New York (1955)。

9) 畑 一夫, 杉山 登, 小林貞之助, 大田正樹, 大木道則編, "化学実験法", 東京化学同人 (1960)。

って行なった。

2.3 赤外吸収スペクトル 測定装置 および測定方法

赤外吸収スペクトルの測定にはパーキンエルマー社製の回折格子型赤外分光光度計 337 型を使用した。

前記の種々の溶媒に N-フェニルウレタンを溶解し、濃度 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01 mol/l の溶液を調製し

測定試料とした。赤外吸収スペクトルの測定には、セル厚 0.1, 0.2, 1 mm の塩化ナトリウム および 臭化カリウム製の固定セルを使用した。ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素以外の溶媒は、測定領域に小さな吸収があるので、補償光側に同じ厚さのセルに純溶媒を入れて測定した。上記 3 種の溶媒については、試料測定後同一チャートに純溶媒のスペクトルを同一セルで測定して、試料のみのスペクトルを得た。測定にあたっては同濃度について 3 度行ない、注目した NH 伸縮振動 (ν_{NH}) と C=O 伸縮振動 ($\nu_{C=O}$) の吸収の平均の波数を求めた。

波数校正のため、3400 cm^{-1} 付近ではアンモニアガス¹⁰⁾ (10 cm 気体セル), 1750 cm^{-1} 付近はインデン¹¹⁾ (液膜) のスペクトルを試料のチャートに記録して、内挿法および外挿法によって正確な波数を求めた。

測定温度は $23 \pm 2^\circ\text{C}$ である。

3 結果および考察

3.1 脂肪族塩素化炭化水素系溶媒

i) NH 伸縮振動 (ν_{NH}) 領域

表 2 にウレタンの濃度変化にともなう遊離 NH 伸縮振動 ($\nu_{NH_{free}}$) と結合 NH 伸縮振動 ($\nu_{NH_{bonded}}$) の波数変化を示した。

また図 1 にウレタン濃度 0.200 mol/l における ν_{NH} の吸収波形と波数を示した。 $\nu_{NH_{free}}$ の波数はジクロルメタン中で最も低く、ついでクロロホルム、四塩化炭素の順に高くなっており、その差は、この濃度においておのおの 8 cm^{-1} , 11 cm^{-1} である。ジクロルメタンやクロロホルムでは Cl が δ^- に、H が δ^+ に分極

図 1 脂肪族塩素化炭化水素系溶媒中における N-フェニルウレタンの ν_{NH} スペクトル

a: ジクロルメタン, b: クロロホルム, c: 四塩化炭素
N-フェニルウレタン濃度: 0.200 mol/l, セル厚: 0.0945 mm

表 2 脂肪族塩素化炭化水素系溶媒中における N-フェニルウレタンの ν_{NH} (cm^{-1})

N-フェ ルウレタ ン 濃 度 (mol/l)	溶 媒														
	ジクロルメタン					クロロホルム					四塩化炭素				
	νNHfree		νNHbonded		Δν	νNHfree		νNHbonded		Δν	νNHfree		νNHbonded		Δν
1.00	3423	3334	3196	3133	89	3432	3331	3197	3134	101	3447	3338	3205	3138	109
0.500	3429	3339			90	3438	3339	3192		99	3445	3343	3198	3137	102
0.200	3426	3340			86	3434	3334			100	3445	3347			98
0.100	3429	3347			82	3432	3331			101	3445	3350			95
0.0500	3424					3432					3446	3354			92
0.0200	3429					3434					3446	3354			92
0.0100	3427					3434					3447	3353			94

して、その Cl が NH のプロトン受容体となるために $\nu_{NH_{free}}$ の吸収が低波数へずれると考えられる¹²⁾。表 1 に各溶媒の誘電率および双極子能率を示しているが、ジクロルメタン、クロロホルムは四塩化炭素に比べてかなり分極していることがわかる。このことはウレタン基同志の水素結合のし易さにも関係がある。誘電率の高い溶媒中においては、NH の H や C=O の O が溶媒と幾分会合するため、ウレタン基同志の水素結合はそれだけ難しくなることが、図 1 の $\nu_{NH_{free}}$ と $\nu_{NH_{bonded}}$ の吸収の相対的強度から観察される。

またウレタン濃度を変化させた場合、ジクロルメタンやクロロホルム中では、0.0500 mol/l においてすでに $\nu_{NH_{bonded}}$ は認められないが、四塩化炭素中においては 0.0100 mol/l でも認められる。四塩化炭素中で N-フェニルウレタンの吸収がすべて $\nu_{NH_{free}}$ のみになるのは 0.008 mol/l 以下であることが別の実験で確かめられている¹³⁾。このことは、ジクロルメタンやクロロホルム中では四塩化炭素中に比べてウレタン基同志の水素結合はし難くなっていることを示している。

$\nu_{NH_{bonded}}$ の帰属はアミドと同様に¹⁴⁾、図 2 に示すように高波数側から、トランス-トランス結合 NH (a)、シス-シス結合 NH (c)、トランス-シス結合 NH (b) とした。以下結合 NH の吸収はこのなかで最も吸収が大きいトランス-トランス結合 NH に注目して考察した。

$\nu_{NH_{free}}$ と $\nu_{NH_{bonded}}$ の吸収位置は表 2 にみられるように濃度とともにかなり変化しているため、溶媒間の比較はできない。濃度が高くなるにつれて、 $\nu_{NH_{free}}$ とトランス-トランス $\nu_{NH_{bonded}}$ との波数の差 $\Delta\nu$ が増大するのは、ウレタン分子の会合度が高ま

図 2 N-フェニルウレタンの $\nu_{NH_{bonded}}$ の帰属

a: トランス-トランス結合 NH, b: トランス-シス結合 NH, c: シス-シス結合 NH

- 10) 工藤恵栄, “化学の領域”, 増刊, 21, 1 (1956).
- 11) I. U. P. A. C. Commission on Molecular Structure and Spectroscopy, “Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infra-red Spectrometers”, Butterworths, London (1961) p. 680.

- 12) 田中誠之, 大場琢磨, 戸田昭三, “赤外吸収スペクトル法”, 広川書店 (1964) p. 118.
- 13) T. Tanaka, T. Yokoyama, Y. Yamaguchi, *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 2137 (1968).
- 14) L. J. Bellamy, “The Infra-red Spectra of Complex Molecules”, 2nd ed. John Wiley, New York (1958) p. 205.

表 3 脂肪族塩素化炭化水素系溶媒中における *N*-フェニルウレタンの $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})

<i>N</i> -フェニルウレタン濃度 (mol/l)	溶 媒			
	ジクロロメタン $\nu_{C=O} \text{free}$	クロロホルム $\nu_{C=O} \text{free}$	四塩化炭素	
0.200	1735	1736	$\nu_{C=O} \text{free}$ 1745	$\nu_{C=O} \text{bonded}$ 1728
0.100	1738	1739	1744	1730
0.0500	1736	1735	1744	1730
0.0200	1733	1736	1744	
0.0100	1738	1731	1745

図 3 脂肪族塩素化炭化水素系溶媒中における *N*-フェニルウレタンの $\nu_{C=O}$ スペクトル

a: ジクロロメタン, b: クロロホルム, c: 四塩化炭素
N-フェニルウレタン濃度: 0.100 mol/l, セル厚: 0.0945 mm

るにつれてそれだけ水素結合が強くなることを示している。

ii) C=O 伸縮振動 ($\nu_{C=O}$) 領域

表 3 に $\nu_{C=O}$ の各濃度における波数を示した。

また図 3 にウレタン濃度 0.100 mol/l における $\nu_{C=O}$ の吸収波形と波数を示した。波形は三者ともほとんど変わらず, 1740 cm^{-1} 付近に 1 本の鋭い吸収を持つが, 四塩化炭素中では低波数側にウレタン基同志の $\nu_{C=O} \text{bonded}$ の吸収がショルダーとして高濃度でみられ, 他の二者においては低波数側にふくらみが認められる程度である。

$\nu_{C=O} \text{free}$ の波数がジクロロメタン, クロロホルム中で四塩化炭素中より低いのは, NH の場合と逆に, 溶媒の H がウレタンの C=O と会合するためである¹²⁾。その会合 $\left(\text{Cl} \right) \text{C}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C} \left(\text{Cl} \right)$ はウレタン基同志の水素結合 ($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C} \left(\text{Cl} \right)$) よりも幾分弱いと考えられる。

ν_{NH} の場合と同様に $\nu_{C=O}$ の吸収波形も濃度により変化する。 $\nu_{C=O} \text{bonded}$ は四塩化炭素中において 0.0200 mol/l で認められなくなり, いずれの溶媒中においても低濃度になるにしたがって, 低波数側のふくらみも認められなくなった。しかし $\nu_{C=O} \text{free}$, $\nu_{C=O} \text{bonded}$ の両者とも波

数の変化はほとんどみられなかった。

3.2 エーテル系溶媒

i) ν_{NH} 領域

表 4 にウレタンの濃度変化にともなう ν_{NH} の波数変化を示した。

また図 4 にウレタン濃度 0.200 mol/l における ν_{NH} の吸収波形を示した。

脂肪族エーテルと脂環族エーテル中においては, NH 基のほとんどがエーテル基と水素結合していることが認められる。 $\nu_{NH} \text{free}$ はこれらのエーテル系溶媒中では, 3445 cm^{-1} 付近にわずかに現われているが, 各エーテル別に注目すると, 脂肪族エーテル中では比較的明瞭に観察され, 脂環族エーテルではテトラヒドロフラン中においてわずかに, ジオキサン中においてはショルダーとしてしか認められなかった。

ウレタン濃度を变化させた場合, 脂肪族エーテル中においては, 0.0100 mol/l でも $\nu_{NH} \text{free}$ の吸収がみられるが, テトラヒドロフラン中においては 0.0200 mol/l でみられなくなる。脂肪族のジエチルエーテルとジイソプロピルエーテルについては, 後者の方でわずかながら $\nu_{NH} \text{free}$ の吸収が大きいが認められる。

以上のことから, ウレタン基と溶媒の水素結合のし易さ (水素結合の平衡定数の大きさ) は, ジオキサン > テトラヒドロフラン > ジエチルエーテル > ジイソプロピルエーテルの順であって, 主に立体障害によってこの順序が決定されていると考えられる。

表 4 エーテル系溶媒中における *N*-フェニルウレタンの ν_{NH} (cm^{-1})

<i>N</i> -フェニルウレタン濃度 (mol/l)	溶 媒											
	ジエチルエーテル						ジイソプロピルエーテル					
	$\nu_{NH} \text{free}$	$\nu_{NH} \text{bonded}$	$\Delta\nu$	$\nu_{NH} \text{free}$	$\nu_{NH} \text{bonded}$	$\Delta\nu$	$\nu_{NH} \text{free}$	$\nu_{NH} \text{bonded}$	$\Delta\nu$	$\nu_{NH} \text{free}$	$\nu_{NH} \text{bonded}$	$\Delta\nu$
1.00	3447	3303	3197	3139	144		3451	3303	3198	3136	148	
0.500	3449	3303	3197	3134	146		3452	3298	3197	3135	154	
0.200	3446	3303	3197	3137	143		3450	3302	3196	3135	148	
0.100	3448	3301	3197	3133	147		3451	3302	3195	3133	149	
0.0500	3450	3301			149		3451	3299			152	
0.0200	3447	3298			149		3453	3302			151	
0.0100	3447	3299			148		3453	3301			152	

<i>N</i> -フェニルウレタン濃度 (mol/l)	溶 媒											
	ジオキサン						アニソール					
	$\nu_{NH} \text{free}$	$\nu_{NH} \text{bonded}$	$\Delta\nu$	$\nu_{NH} \text{free}$	$\nu_{NH} \text{bonded}$	$\Delta\nu$	$\nu_{NH} \text{free}$	$\nu_{NH} \text{bonded}$	$\Delta\nu$	$\nu_{NH} \text{free}$	$\nu_{NH} \text{bonded}$	$\Delta\nu$
1.00	3443	3310	3196	3136	133		3394	3349	3194	3129	3396	3339
0.500	3443	3306	3201	3134	137		3400	3347	3195	3129	3399	3344
0.200		3302	3192	3130			3399	3351	3202	3125	3402	3350
0.100		3308	3201	3135			3399	3353			3400	3349
0.0500		3306	3194	3134			3398	3350			3400	3349
0.0200		3306					3404	3357			3401	3347
0.0100		3305					3397	3352			3399	3348

図 4 エーテル系溶媒中における *N*-フェニルウレタンの ν_{NH} スペクトル
a: ジエチルエーテル, b: ジイソプロピルエーテル, c: テトラヒドロフラン, d: ジオキサン,
e: アニソール, f: フェネトール

N-フェニルウレタン濃度: 0.200 mol/l, セル厚: 0.095 mm

一方、アクセプターとしてのプロトン受容力は $\nu_{\text{free}} - \nu_{\text{bonded}} = \Delta\nu$ が大きいほど強いとされている¹⁾。表4よりテトラヒドロフランが最も強く、以下ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサンの順になっていることが知られる。すなわち極性が最も大きい、いいかえれば酸素が最も陰性であるテトラヒドロフランが強いプロトン受容力を示し、極性が小さいジオキサンは弱いことがわかる。またジエチルエーテルとジイソプロピルエーテルでは、後者の方がメチル基の電子を押しやる効果(-I効果)が大きいので、エーテル基がより陰性になり、わずかにプロトン受容力が強くなっている。

次に芳香族エーテル系溶媒のアニソールやフェネトールについて述べる。この場合 $\nu_{\text{NH}_{\text{free}}}$ の吸収がまったく認められないので正確な $\Delta\nu$ は算出できないが、 $\nu_{\text{NH}_{\text{free}}}$ に四塩化炭素中の値を用いると、 $\Delta\nu$ はアニソール中が約 95 cm^{-1} 、フェネトール中が約 100 cm^{-1} である。このことからエーテル基に直結したベンゼン環の影響を受けて、エーテル基の電子密度が小さくなるため、芳香族エーテルのプロトン受容力は他のエーテルよりかなり弱く、その強さは $\Delta\nu$ が四塩化炭素中の値と大差ないので、ウレタン基のプロトン受容力とほとんど変わらないと考える。またベンゼン環の π 電子と水素結合した吸収 (π -水素結合, 3400 cm^{-1} 付近)¹⁶⁾ がエーテル基との水素結合 NH (3350 cm^{-1} 付近) の吸収より大きく現われている。これらのことから、芳香族エーテル中ではウレタン基は脂肪族、脂環族エーテルと比較してエーテル基と水素結合し難くなっているものと考ええる。またアニソールとフェネトールを比較すると、フェネトールではエチル基の立体障害のため、わずかながらエーテル基との $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ の吸収が小さくなっている。さらにそのプロトン受容力の強さは、メチル基よりエチル基の方が -I 効果が大きいので、フェネトールの方が幾分強いことが認められる。

ベンゼン環の π 電子のプロトン受容力については 3・4 で述べる。

ウレタン濃度の変化により、前記2種の水素結合の存在割合は影響を受ける。1.00 mol/l ではエーテル基との $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ の吸収が強かったのが、0.500 mol/l と 0.200 mol/l の間で π 電子との $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ の吸収の方が強くなった。しかしウレタン濃度が 0.100 mol/l 以下では両者の相対強度の変化はみられなくなった。これはウレタン濃度が高い場合はエーテル基との $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ にウレタン基同志の $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ の吸収が重なって強い吸収となっているのが、ウレタン濃度が低くなると後者の影響がなくなり、エーテル基との $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ と π 電子との $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ のみになるためと考える。

ii) $\nu_{\text{C=O}}$ 領域

表5にエーテル系溶媒中における $\nu_{\text{C=O}}$ の各濃度における波数を示した。

また図5にウレタン濃度 0.100 mol/l における $\nu_{\text{C=O}}$ の吸収波形と波数を示した。

波数は濃度が変化してもほぼ一定である。脂肪族エーテル中が最も高い波数を示し、その波数は四塩化炭素中の波数、すなわち $\nu_{\text{C=O, free}}$ と同じである。これは C=O に対する供与体を溶媒が持

図5 エーテル系溶媒中における N-フェニルウレタンの $\nu_{\text{C=O}}$ スペクトル

a: ジエチルエーテル, b: ジイソプロピルエーテル, c: テトラヒドロフラン, d: ジオキサン, e: アニソール, f: フェネトール

N-フェニルウレタン濃度: 0.100 mol/l, セル厚: 0.095 mm

表5 エーテル系溶媒中における N-フェニルウレタンの $\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})

N-フェニルウレタン濃度 (mol/l)	溶 媒					
	ジエチルエーテル $\nu_{\text{C=O free}}$	ジイソプロピルエーテル $\nu_{\text{C=O free}}$	テトラヒドロフラン $\nu_{\text{C=O free}}$	ジオキサン $\nu_{\text{C=O free}}$	アニソール $\nu_{\text{C=O free}}$	フェネトール $\nu_{\text{C=O free}}$
0.100	1743	1745	1741	1738	1737	1739
0.0500	1743	1745	1738	1738	1738	1739
0.0200	1744	1744	1737	1738	1738	1738
0.0100	1744	1747	1736	1738	1737	1738

たないことから妥当と思われる。脂環族エーテルと芳香族エーテル中では NH の分極にともない C=O の二重結合性が弱まり、波数は幾分低く現われ、クロロホルム中とあまり変わらない。

3・3 ケトン, エステル溶媒

ケトンとしてアセトン, エステルとして酢酸エチルエステルを使用した。ただしこの場合は溶媒自身の $\nu_{\text{C=O}}$ の吸収とその倍音の吸収のため、ウレタンの $\nu_{\text{C=O}}$ と $\nu_{\text{NH}_{\text{free}}}$ の吸収が妨害され、 $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ の吸収だけしか測定できなかった。

表6にウレタンの濃度変化にともなう ν_{NH} の吸収の波数変化を示した。

図6にウレタン濃度 0.200 mol/l における ν_{NH} の吸収波形を示した。

アセトン中ではウレタン濃度 0.0500 mol/l 以下の濃度においては 1 mm 以上のセル厚を必要とするが、この場合溶媒の吸収が強くその補償が困難になり、精度良い測定はできなかった。

これらの溶媒中における $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ の吸収は四塩化炭素中における同濃度での $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$ より大きな吸収を示し、またウレタン濃度を減少させても、四塩化炭素中ほど強度が低下しないことから溶媒との結合 NH と考えられる。

表6 ケトン・エステル溶媒中における N-フェニルウレタンの ν_{NH} (cm^{-1})

N-フェニルウレタン濃度 (mol/l)	溶 媒					
	アセトン $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$			酢酸エチルエステル $\nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$		
1.00	3316	3196	3135	3348	3199	3136
0.500	3317	3196	3134	3350	3199	3138
0.200	3319	3199	3135	3352	3202	3136
0.100	3316	3196	3130	3353	3202	3132
0.0500				3352	3202	3132
0.0200				3350		
0.0100				3351		

15) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W. H. Freeman and Co, San Francisco (1960) p. 202.

図 6 ケトン，エステル溶媒中における *N*-フェニルウレタンの ν_{NH} スペクトル

a: アセトン, b: 酢酸エチルエステル
N-フェニルウレタン濃度: 0.200 mol/l, セル厚: 0.095 mm

ケトンとの ν_{NHbonded} の吸収 (3315~3320 cm^{-1}) は，エーテルとの ν_{NHbonded} (3290~3310 cm^{-1}) とウレタン基同志 (四塩化炭素中) の ν_{NHbonded} (3330~3350 cm^{-1}) との間に位置している。

またエステルとの ν_{NHbonded} (約 3350 cm^{-1}) は前述したエーテル溶媒中における波数よりかなり高くなっており，四塩化炭素中とはほぼ同じ波数を示している。

これらのことからウレタンの NH に対してはケトンの C=O の方がエステルの C=O よりも強い受容体であるといえる。この差は C=O の分極におよぼす残基の I 効果，M 効果 (共鳴効果) の

寄与の程度に起因すると考える。

3.4 炭化水素系溶媒

i) ν_{NH} 領域

表 7 にウレタンの濃度変化にともなう ν_{NH} の波数変化を示した。

また図 7 にウレタン濃度 0.200 mol/l における ν_{NH} の吸収波形と波数を示した。

n-ヘキサンには *N*-フェニルウレタンは 0.200 mol/l 程度しか溶けなかったため，それ以下の濃度で測定した。

炭化水素系溶媒中においては，ベンゼン環との π -水素結合を除いて，結合 NH の受容体はすべてウレタン基の C=O である。

ν_{NHfree} , ν_{NHbonded} はともに *n*-ヘキサン中において最も高波数に現われている。これは使用した溶媒の中で *n*-ヘキサンの誘電率が最も小さく，また双極子能率も小さく，ウレタン基の N と H との間の分極が小さいことによると考えられる。このことは *n*-ヘキサンには他の溶媒に比較して，*N*-フェニルウレタンがかなり溶け難いことから推察される。シクロヘキサン中での吸収位置は *n*-ヘキサン中の場合とほぼ同程度であることは上述の理由で説明できる。

ベンゼンは誘電率も小さく，双極子能率は 0 であるが， ν_{NHfree} ははっきり認められず， π 電子との ν_{NHbonded} とウレタン基同志の ν_{NHbonded} が認められた。しかし π -水素結合 NH の吸収には高波数側にふくらみがみられる。この吸収はトルエン，エチルベンゼンの順に顕著になり，エチルベンゼンでは 3440 cm^{-1} 付近にショルダーとして認められた。これはメチル基，エチル基の -I 効果により，ベンゼン環の π 電子密度が高くなり，ベンゼンより強い π -水素結合をしてその波数が低くなっているため ν_{NHfree} の吸収が分離して観察されたと考えられる。

クロルベンゼン中においては，塩素が電子吸引性であるため，ベンゼン環の π 電子密度が低くなって， π -水素結合 NH は他のベンゼン環を有した溶媒中よりも約 20 cm^{-1} 高い 3422 cm^{-1} に現われる。また図 7 の (f) からわかるように，高波数側にもまったくふくらみが見られない。この 3422 cm^{-1} の吸収は四塩化炭素中の ν_{NHfree} より約 20 cm^{-1} 低い位置にあり，この位置はジクロルメタン中の ν_{NHfree} の位置とほとんど変わらないことからすると，クロルベンゼンの塩素との弱い会合状態にある ν_{NHfree} によるものとも考えられる。

ベンゼン環のプロトン受容力の強さは，メトキシ基やエトキシ基のような強い電子供与基を持ったアニソールやフェノールにおいて最も強い。次はエチル基，メチル基等の弱い電子供与基を持つエチルベンゼン，トルエンで，これらはベンゼンよりわずかに強く，電子吸引基を持

表 7 炭化水素系溶媒中における *N*-フェニルウレタンの ν_{NH} (cm^{-1})

<i>N</i> -フェニルウレタン濃度 (mol/l)	溶 媒									
	<i>n</i> -ヘキサン			シクロヘキサン				ベンゼン		
	ν_{NHfree}	ν_{NHbonded}	$\Delta\nu$	ν_{NHfree}	ν_{NHbonded}	$\Delta\nu$		ν_{NHbonded}		
1.00				3445	3329	3200	3138	116	3406	3335 3196 3136
0.500				3448	3337	3191	3135	111	3408	3342 3195 3134
0.200	3450	3352	98	3445	3344	3190	3133	101	3409	3345
0.100	3451	3355	96	3444	3352			92	3409	3343
0.0500	3449	3355	94	3444	3357			87	3410	3346
0.0200	3450	3353	97	3445	3351			94	3410	
0.0100	3451	3353	98	3443				3411		

<i>N</i> -フェニルウレタン濃度 (mol/l)	溶 媒									
	トルエン			エチルベンゼン				クロルベンゼン		
	ν_{NHbonded}			ν_{NHfree}	ν_{NHbonded}	$\Delta\nu$		ν_{NHbonded}		
1.00	3403	3334	3197	3135	3444	3400	3335 3200 3136	109	3421	3322 3194 3134
0.500	3405	3345	3197	3136	3441	3403	3344 3204 3133	97	3421	3337 3197 3128
0.200	3403	3349	3192	3125	3441	3403	3347	94	3422	3342
0.100	3405	3351			3436	3401	3349	87	3422	3338
0.0500	3406	3355			3442	3406	3351	91	3422	3342
0.0200	3404				3439	3404			3422	
0.0100	3405				3443	3405			3422

図 7 炭化水素系溶媒中における *N*-フェニルウレタンの ν_{NH} スペクトル

a: *n*-ヘキサン, b: シクロヘキサン, c: ベンゼン, d: トルエン, e: エチルベンゼン, f: クロルベンゼン
N-フェニルウレタン濃度: 0.200 mol/l, セル厚: 0.095 mm

iii) $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{NH}_{\text{free}}} - \nu_{\text{NH}_{\text{bonded}}}$)

$\Delta\nu$ は分子内ポテンシャル曲線の勾配の減少を通じて、NH 結合の力の定数の弱まりを表わし、水素結合のエネルギーと関係があるべきであるが、現在にいたるまで両者の一般的な関係は明確にされていない。直線関係を主張する Badger の法則¹⁶⁾は疑問視されているのが現状であり、ここでも得られた $\Delta\nu$ を水素結合の

エネルギーや平衡定数に単純に結びつける危険は避けることとする。これらの熱力学的データおよびそれに基づいた考察は次報に譲る。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会発表)

- 16) R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, 5, 839 (1940).

ヘミセルロース (広葉樹キシラン) の希硫酸による加水分解反応速度

(昭和 44 年 1 月 23 日受理)

神 山 由・後藤 小一郎・小林 達吉*

広葉樹溶解パルプより分離したヘミセルロースを希硫酸で加水分解し (硫酸濃度 1~15%, 温度 70~115°C), 動力学的立場から検討した。その結果, 本試料には易加水分解部分 (A 部) と難加水分解部分 (B 部) が存在し, B 部に対する A 部の割合は温度, 酸濃度が高くなるにつれ増大することを認めた。反応速度を従来の取扱いと異なり A 部と B 部の併発反応と仮定し, A 部, B 部の加水分解速度定数 k_A , k_B (min^{-1}) およびキシロースの分解速度定数 k_2 (min^{-1}) を温度 T (°K), 硫酸濃度 c (%) の関数であらわしてつぎの実験式を得た。

$$k_A = 8.36 \times 10^{18} c^{1.4} \exp(-35300/RT)$$

$$k_B = 1.29 \times 10^{14} c^{1.7} \exp(-29800/RT)$$

$$k_2 = 1.72 \times 10^{18} c^{1.2} \exp(-30300/RT)$$

以上より, B 部が 10% 以上存在する条件下では, キシロースの最高収率は温度にあまり影響されず, 酸濃度に大きく影響されること, および硫酸濃度 1% 程度では, 木材鋸屑 (ブナ) の場合と本試料の場合の加水分解速度の間にはほとんど差がないことを認めた。

1 緒 言

木材の化学的転換反応として, 木材ヘミセルロースの希酸による加水分解反応の研究に関してはかなり報告^{1~6)}も行なわれているが, 木材より抽出分離されたキシランの酸加水分解についてはその反応速度的研究はみあたらない。

本報告は, 抽出分離されたキシランとして, ビスコースレーヨンなどの工場で廃棄されている広葉樹キシランを用い, これよりキシロースの最適生成条件を求めるため, この加水分解速度とキシロースの分解速度を測定した。また, 木材ヘミセルロースの加水分解速度とどの程度の差異があるのかを既報の研究¹⁾と比較検討した。

2 実 験

2.1 試 料

試料 (山陽パルプ株式会社提供) は広葉樹溶解パルプを 17.5% のカセイソーダで処理した廃液より, アルカリを回収した後硫酸

で中和沈殿させて得られたもの

である。これを粉碎し, その 30

メッシュ通過粉末を使用した。

その組成は表 1 のとおりであ

り, また, 2.2 の分析法によれ

ば最大還元糖 (キシロースとして) は 88% 対乾物量である。

表 1 試料の組成*2

(乾物 100 g 基準)

キシロース	85.20 g
グルコース	4.73 g
グルクロン酸	11.18 g
灰	2.06 g
合 計	103.18 g

2.2 分 析

最大還元糖定量法は 52% 硫酸を用いる小林らの方法⁷⁾により, またキシロースの定量は改良 Somogyi 法⁸⁾によった。

2.3 反 応 条 件

硫酸濃度 1~15%, 温度 70~115°C の範囲で行なった。また, この実験範囲で得られたヘミセルロースの加水分解速度定数とキシロースの分解速度定数の実験式から計算したキシロース収率と実測値の比較を, この実験範囲からの外挿部に相当する 130°C, 2% 硫酸の場合で行なった。

2.4 実 験 操 作

2.4.1 ヘミセルロースの加水分解反応 試料約 200 mg を精秤した硬質小型試験管 (内径 8 mm × 長さ 100 mm) に硫酸溶液 2 ml 加えて封管し, グリセリン恒温浴 (温度誤差 $\pm 0.5^\circ\text{C}$) 中に投入して反応を行なわせた。所定時間後取り出し, 流水中でアンプルの冷却と洗浄を行なった後開封して遠心管に洗い出し, 7000 rpm で 5 分間遠心分離して上澄液をすて, 残分を 3 回蒸留水で洗浄し, 最後に冷凍乾燥してその最大還元糖を定量した。また, 130°C, 2% 硫酸の場合は加水分解液中のキシロースオリゴマー

*2 山陽パルプ (株) 菊池啓明氏の分析による。

7) 小林達吉, 渡辺清治, 農化, 27, 314 (1953)。

8) M. Somogyi, *J. Biol. Chem.*, 160, 61 (1945)。

*1 Yoshi KAMIYAMA, Koichiro GOTOH, Tatsuyoshi KOBAYASHI 東京教育大学農学部: 東京都目黒区駒場。

1) T. Kobayashi, Y. Sakai, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan.*, 20, 1 (1956)。

2) T. Kobayashi, Y. Sakai, S. Mutoh, *Agr. Biol. Chem.*, 26, 378 (1962)。

3) 伊藤多賀司, 中山信子, 木材誌, 4, 223 (1958)。

4) 保坂秀明, 他, 北海道林業指導所 研究報告, 第 15 号, 1 (1959)。

5) E. L. Springer, *Tappi*, 49(3), 102 (1966)。

6) 前田良雄, 八木正樹, FAO 木材化学東京会議報告書, 木材化学工業推進協議会 (1961) p. 213。