

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 14, No. 2, 1970
Printed in Republic of Korea

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 淳 泽

(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.

對해서도 意見이 相反되어 있다⁽³⁾⁽⁴⁾.

序 論

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

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

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

Source	Band assignment ^a (cm^{-1})	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\delta(\text{N}-\text{H})$	Solvent or medium
<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

α =stretching modes.

δ =bending modes.

故로 本研究는 이들에 대한 I.R. Band Assignment 를 試圖하였으며 더나아가서 이들의 水素結合性과 그 強度를 比較했다.

實 驗

1. 試薬 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-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의 *p*-dioxane은 Matheson Coleman & Bell, 그리고 同級의 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 각各 녹혀 0.01~0.6M 가 되도록 한다.

이렇게 얻어진 溶液은 0.1mm 내지 0.6mm 두께의 Teflon Spacer를 사용하여 조절된 Liquid Cell에 의해 I.R. Spectrophotometer에 Mount된다. Spectrogram은 純溶媒를 Reference로 얻어졌으며 Frequency의 Identification을 위하여 PolyStyrene을 매번 使用하였다.

結果와 檢計

Fig. 1~4에서 나타난 것과 같이 N-H Stretching band는 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 $3400\sim 3370\text{cm}^{-1}$ 로 떠러진 것을 볼 수 있으며 이는 *p*-dioxane

ne의 Active 한 酸素과 水素結合을 하고 있음을 나타낸다.

Carbonyl Band는 4鹽化炭素溶液에서 Fenuron과 Monuron은 1685cm^{-1} 에서 ONU와 Herban은 1660cm^{-1} 附近에서 나타났는데 이 $10\sim 15\text{cm}^{-1}$ 의 差異는 窒素原子에 置換된 饋和 Ring과 不饋和 Ring 間의 electrophilic 性의 差異에서 온 것이다.⁽¹²⁾

이 Carbonyl Stretching Band는 Chloroform 溶液內에서 $20\sim 30\text{cm}^{-1}$ 의 低下를 보이는 同時에 Intensity 및 Band의 幅도 增加하여 Hamilton의 水素結合理論을⁽¹³⁾ 滿足시켰다.

p-Dioxane 溶液에서의 Fenuron과 Monuron의 Carbonyl Band의 10cm^{-1} 程度의 低下는 Dioxane

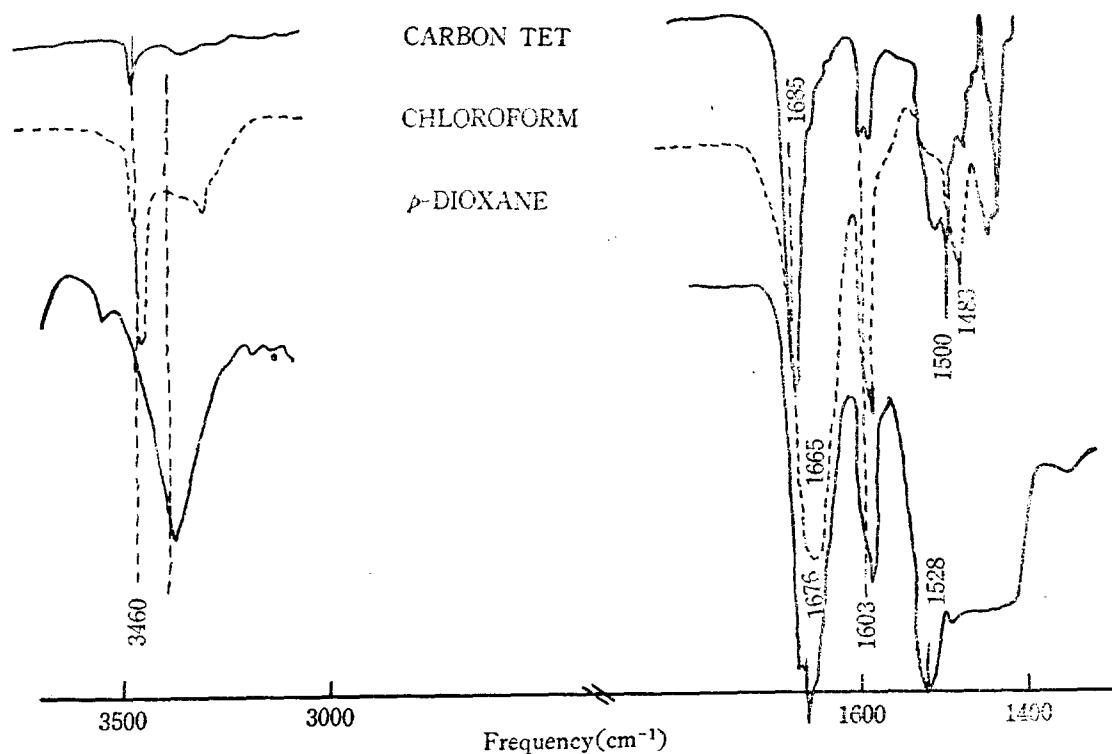


Fig. 1. Differential infrared absorption spectrograms of Fenuron in different solvents

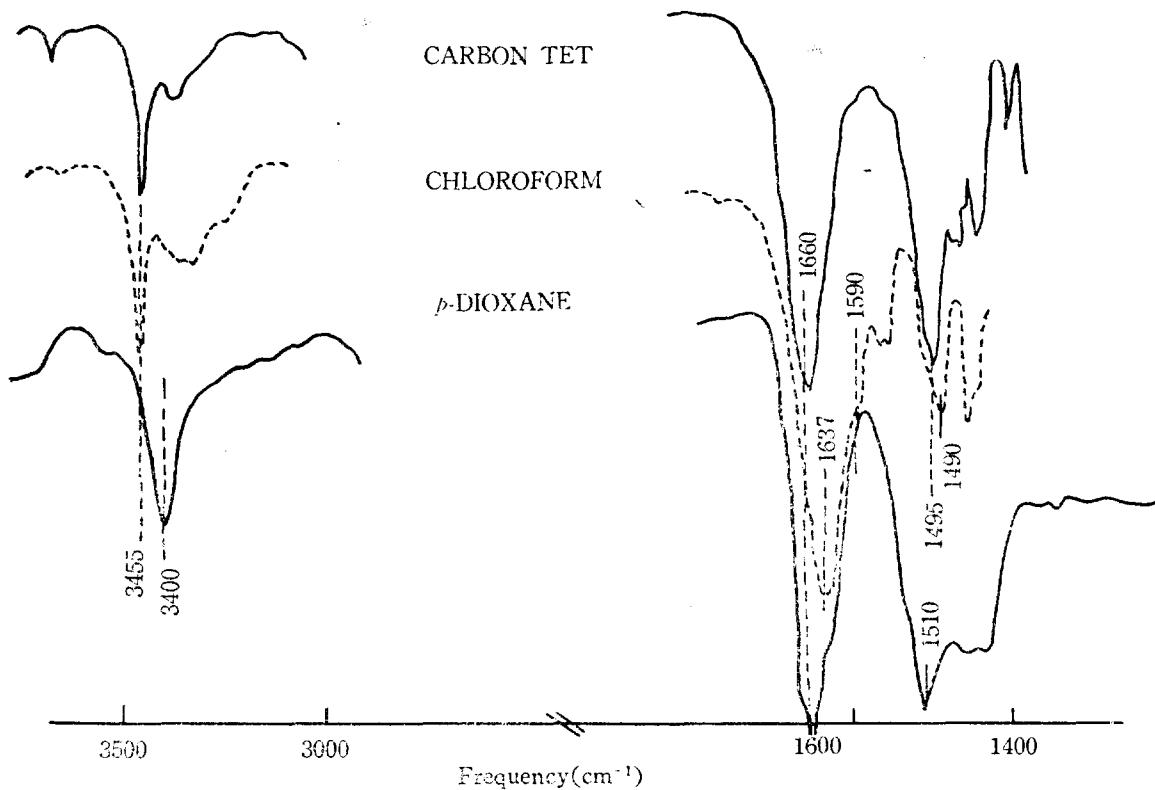


Fig. 2. Differential infrared absorption spectrograms of OMU in different solvents

의 酸素와의 強한 N-H...O Bonding 과 Phenyl 과 Chlorophenyl 置換基의 electrophilic Character에 依하여 Carbonyl 電子가 C-N 쪽으로 Displace 된 탓일 것이다. 이 事實은 현저한 N-H Stretching Band의 Shift로 더욱 확실하다.

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

1). 1603cm⁻¹ 부근의 弱한 Band를 Fenuron 과 Monuron의 Bending Vibration으로 1620cm⁻¹ 부근에 C=O Band의 Shoulder로 나타난 Band를 OMU와 Herban의 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; $\Delta\delta_3=\delta_3-\delta_2$; $\Delta\delta_4=\delta_4-\delta_2$

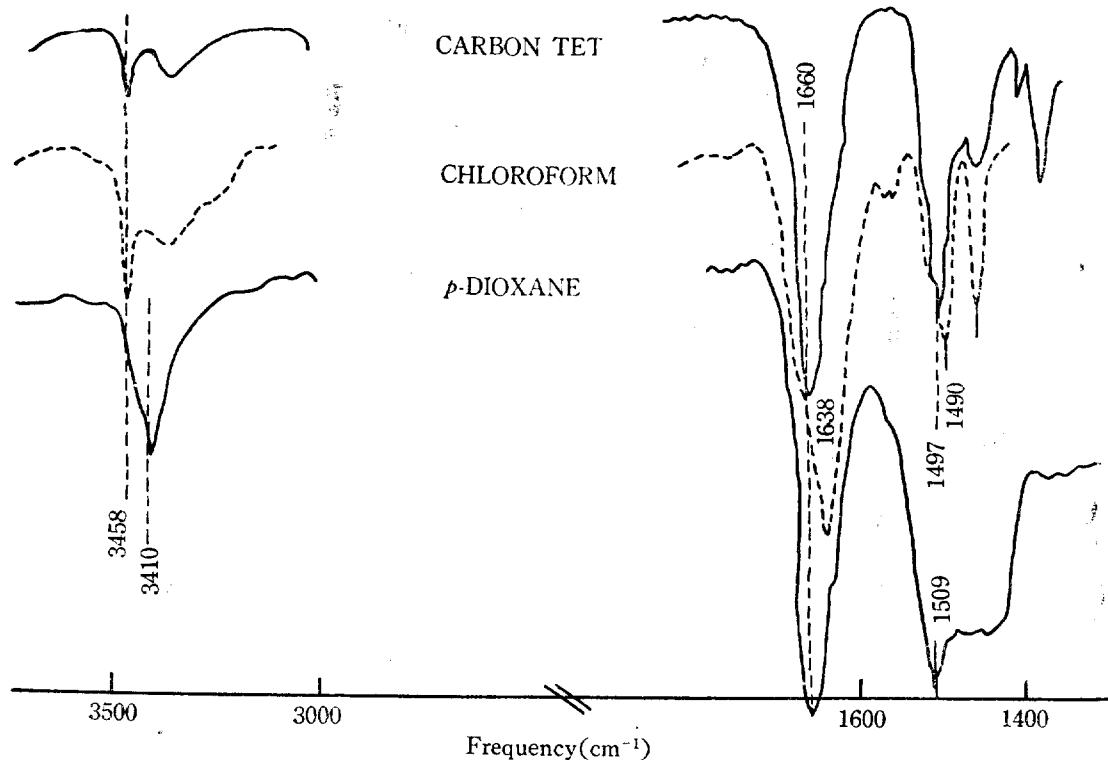


Fig. 3. Differential infrared absorption spectrograms pf Herban in different solvents

Band 를 N-H Bending Vibration 으로 Assign 한다.

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

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

그리고, 1603cm^{-1} 附近의 매우 弱한 Band 는

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

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

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

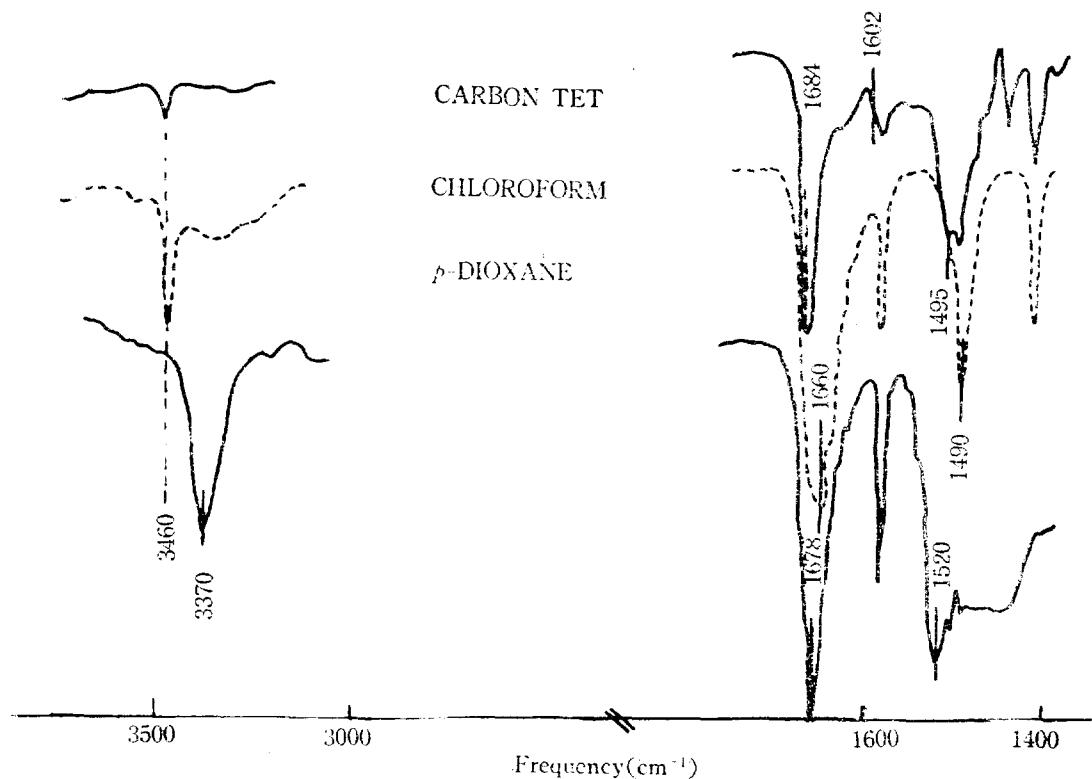


Fig. 4. Differential infrared absorption spectrograms of Monuron in different solvents

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 carbontetrachloride.

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

다른 Band의 变化에 크게 影響의 받지 않고 거
의 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 현저한 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 的 値에서 比較할 수 있다. 勿論 溶媒自體의 効果에도 關係되겠지만 C=O...基를 通한 水素結合性이 N-H...에 依한 경우보다一般的으로 優勢하며 特히 飽和置換基를 가진 OMU나 Herban의 경우 더욱 현저하다.

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 値 2.4×10^6 dyne/cm에 比해 $1/32 \sim 1/42$ 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 $1/19 \sim 1/36$ 에 該當하는 値이다.

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. Shimamoto 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. Wissenschaften 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. Shimamoto and Y. Tsuda, *Spectrochim. Acta* **7**, 100-107. (1955).