

含イオウシアナミド誘導体の熱分解生成物のIR、UV およびX線回折による検討

浅 岡 忠 知
島 崎 長 一 郎
堀 修 平

Studies on Thermal-Decomposition of Sulfur containing Noncyclic Cyanamide Derivatives by IR, UV and X-ray Techniques

Tadatomo ASAOKA
Choichiro SHIMASAKI
Shuhei HORI

Using thiourea, ammonium thiocyanate, 2,4-dithiobiuret and guanylthiourea belonging to sulfur containing noncyclic cyanamide derivatives, these decomposition compounds was followed by utilizing the IR, UV and X-ray diffraction techniques.

From IR remarking the bending band of triazine ring corresponded to 800 cm^{-1} , the temperatures at which respective compounds cyclize are determined. In UV, the absorption of ammeline, ammelide, melam, melem, thioammelide are clearly decided from which could also be followed the proceeding of cyclization. And, in X-ray diffraction the changes of intermediates in the thermal decomposition are checked as it were qualitative owing to the important information that the diffraction line becomes simple as the cyclization increases. Combining these three techniques mentioned above, the course of thermal decomposition was qualitatively presumed.

1. 緒 言

著者らの研究室にて、従来よりトリアジン系化合物の分解と生成についての研究^{1)~3)}を行なっている。そのうちの含イオウシアナミド誘導体（チオ尿素、チオシアン酸アンモニウム、2,4-ジチオビウレット、グアニルチオ尿素）の熱分解の研究³⁾については熱分解生成物のX線回折の測定結果が末報告であるのでここに吸収スペクトル（IR、UV）とともに総括して報告する。3種の測定手段を組み合わせる手法はこの反応については新規であってこれにより、定性的に熱分解機構を解明することができた。

2. 実験方法

2.1 試 薬

市販試薬および標準品（当研究室にて合成）はすべて既報³⁾と同じものを使用した。

2.2 測定方法

2.2.1 赤外吸収スペクトル 島津IR-27型、自記分光光度計にてKB₂錠剤法で測定した。

2.2.2 紫外吸収スペクトル 日立自記分光光度計Eps-3 T型を用い、10mm 石英セルにて測定した。

2.2.3 X線回折 理学電機X線回折装置D-3 Fを使用し、回折条件は銅対陰極、ニッケルフィルターを使用し、電圧 25KV、電流 21mA、受光スリット

0.4mm, フルスケール 480c/s, 時定数 2 秒, ギニオメーター速度 $2^\circ/20/\text{min}$, 送り速度 2 cm/min である。

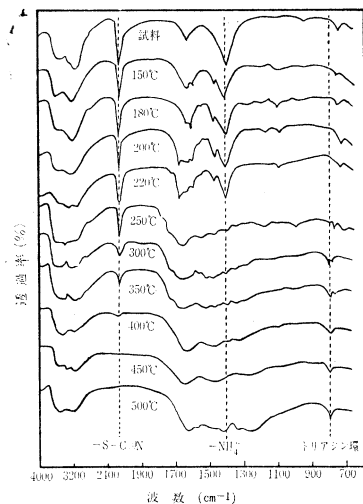
3. 実験結果および考察

3.1 赤外吸収スペクトル

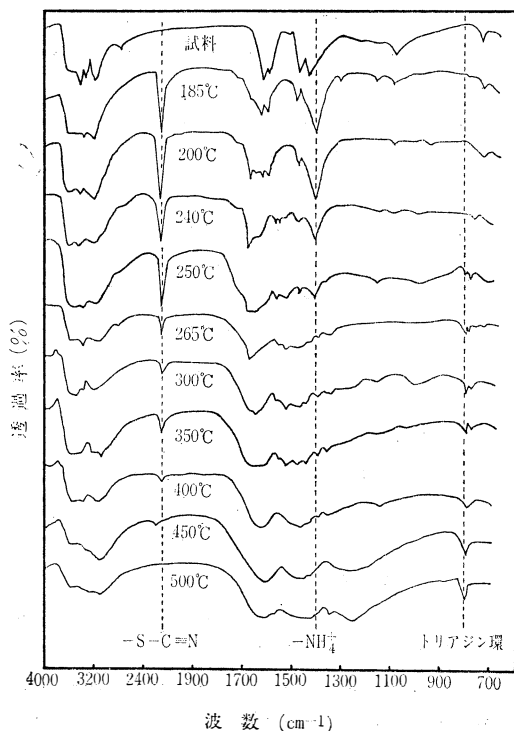
各試料の熱分解生成物の IR 吸収スペクトルを図 1～図 4 に示す。図 1 はチオ尿素の場合であり、チオ尿素の融点を過ぎると同時に $2,100\text{ cm}^{-1}$ 付近の $-\text{SCN}$ 基による吸収が生じ、 $1,400\text{ cm}^{-1}$ の NH_4^+ の吸収も生じてくる。これらの吸収が認められなくなるのは 400°C を過ぎてからである。

環状化合物としてメラミン、シアマル酸はノルマル型とイソ型構造が考えられるが、赤外吸収スペクトルやその他の実証によりメラミンはノルマル型（アミノ型）⁴⁾、シアマル酸はイソ型（オキシ型）構造⁵⁾を有することが明白となっている。メラミンとシアマル酸の中間の構造を有するアンメルリン、アンメリドはシアマル酸同様 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近の領域の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動による吸収帯の存在からイソ型構造を有していると

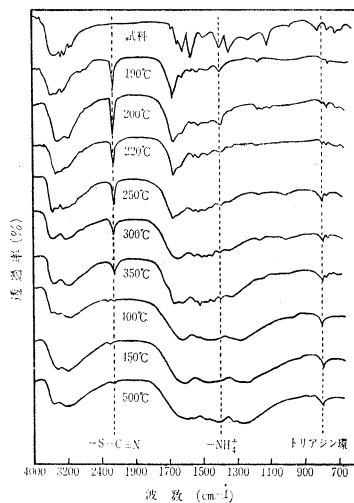
されている⁶⁾が、さらにイソ型構造に特有の環の NH 変角によると思われる $1,420\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収の存在からも裏づけられる。 800 cm^{-1} 付近のトリアジン環の面外変角による振動と考えられる吸収は置換基によ



図—2 チオシアン酸アンモニウムの各加熱温度における IR 吸収スペクトル

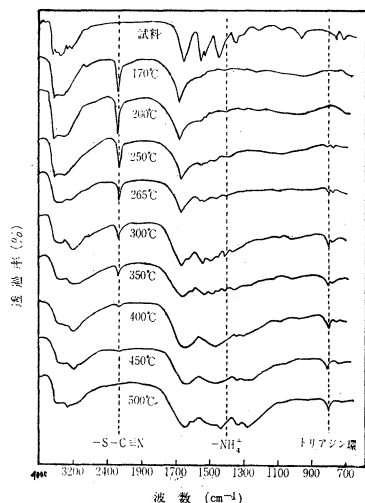


図—1, チオ尿素の各加熱温度における IR 吸収スペクトル



図—3 2,4—ジチオビウレットの各加熱温度における IR 吸収スペクトル

りあまり影響をうけない特徴ある吸収帯⁷⁾であるといわれているので、特にこの吸収帯に注目して検討すると加熱温度 250°C 付近から生じていることが判る。図2はチオシアン酸アンモニウムの場合であり、 $-\text{SCN}$ 基 $-\text{NH}_4^+$ 基の吸収がいずれの場合も最初から存在し、

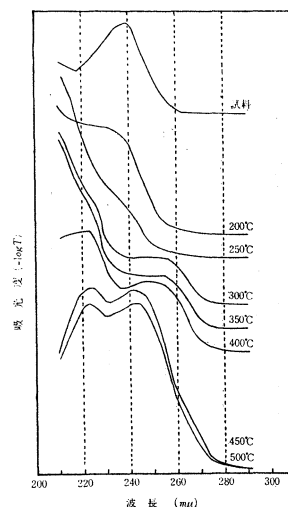


図—4 グアニルチオ尿素の各加熱温度における I R 吸収スペクトル

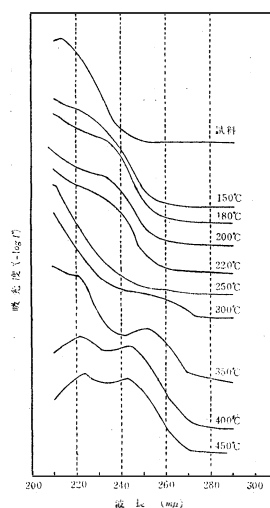
これら両者とも、400°C を過ぎると消失していく。800 cm^{-1} 付近のトリアジン環の形成は250°Cを過ぎてから生じ始めることはチオ尿素の場合と同じである。図3は2,4-ジチオピウレットの場合で、チオ尿素と同様融点を過ぎると $-\text{SCN}$ 基、 $-\text{NH}_4^+$ の吸収が生じ始め、両者とも、350°C を過ぎると消失してしまう。また、トリアジン環の吸収スペクトルは200°C からすでに生じ始め、図1、図2の場合より、かなり低温で環化が行なわれることを示している。図4のグアニルチオ尿素の場合では融点を過ぎると、 $-\text{SCN}$ 基の吸収は生じるが、 $-\text{NH}_4^+$ の吸収は生じてこない。またトリアジン環の吸収は250°C を過ぎてから生じてくる。

3.2 紫外吸収スペクトル

各試料の加熱生成物のUV吸収スペクトルを図5～図8に示す。チオ尿素の各加熱温度におけるUVは図5に示してある。これらの試料は純水にて煮沸溶解した中性溶液で50～100 r/ml の濃度のものである。200°C加熱生成物ではチオシアン酸アンモニウムのUV吸収スペクトルとよく一致しており、これからチオ尿素がチオシアン酸アンモニウムに転移していくことが判る。250, 300, 350, 400°Cと加熱温度が上昇するにつれ、230～250 $\text{m}\mu$ の間でフラットが生じてくる。また223 $\text{m}\mu$ のところで屈曲点(変曲点)が生じ、400°Cでは明瞭な吸収を示す。この吸収は既報²⁾の尿素の熱分解過程で生じた吸収と同じであり、アンメリドによるものと考えられ、イオン交換クロマトグラフィーでの測定では明らかにアンメリドとアンメリンが分離、確



図—5 チオ尿素の各加熱温度におけるUV吸収スペクトル



図—6 チオシアン酸アンモニウム各加熱温度におけるUV吸収スペクトル

認された。450°Cと500°Cは全く同じUV吸収スペクトルを示し、これは滝本⁸⁾によるメラムの中性溶液におけるUV吸収スペクトルと一致し、シメルリル環を含む化合物であると推定される。また300～400°Cでの253～256 $\text{m}\mu$ の吸収はメラムによる吸収と一致しており、Jona⁹⁾らにより270°C付近の温度でメラムのチオシアン酸塩が生じていると報告していることとよく一致している。図6～図8にそれぞれチオシアン酸アンモニウム、2,4-ジチオピウレット、グアニルチオ尿素のUVを示した。図6はチオ尿素とほぼ同

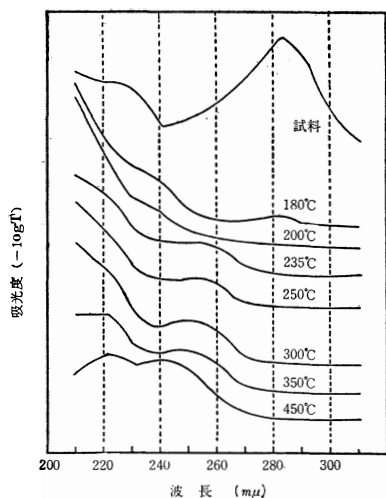
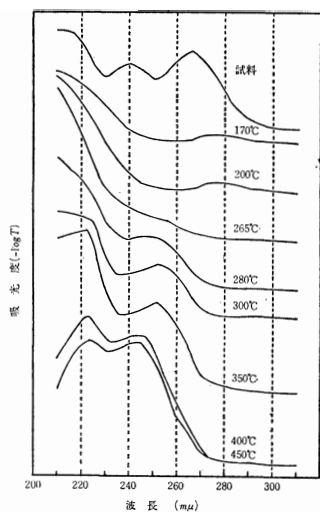


図--7 2,4-ジチオピウレットの各加熱温度におけるUV吸収スペクトル



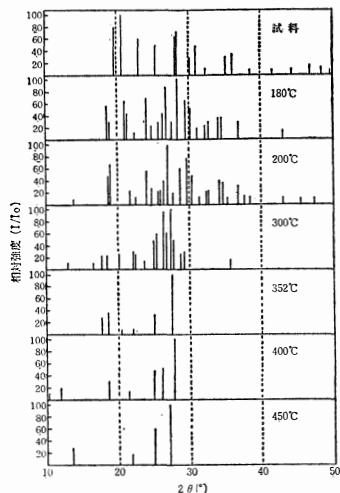
図—8 グアニルチオ尿素の各加熱温度におけるUV吸収スペクトル

じ傾向を示していることが判る。図7, 図8については融点付近から200°C内外までの間に278~281mμの間でかなり強い吸収が認められる(チオアンメリンによる吸収)他は前二者と比較して, かなり低温で環化生成物の吸収スペクトルを示しており, IRの結果と良く一致する。同様に最終的にはシメルリル環を含む化合物が出来ていると見做すことが出来る。

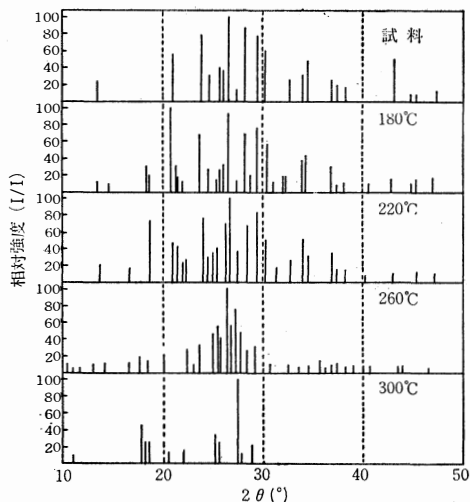
3.3 X線回折

熱分解過程を結晶化学的観点から検討するためにX

線回折を行なった。各試料の加熱生成物のX線回折図を図9~図12に示した。



図—9 チオ尿素の各加熱温度におけるX線回折

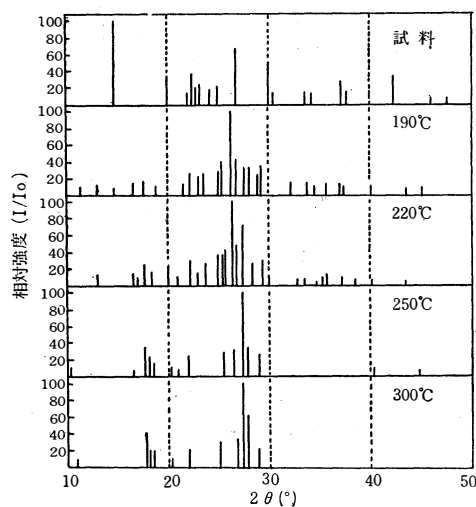


図—10 チオシアン酸アンモニウムの各加熱温度におけるX線回折図

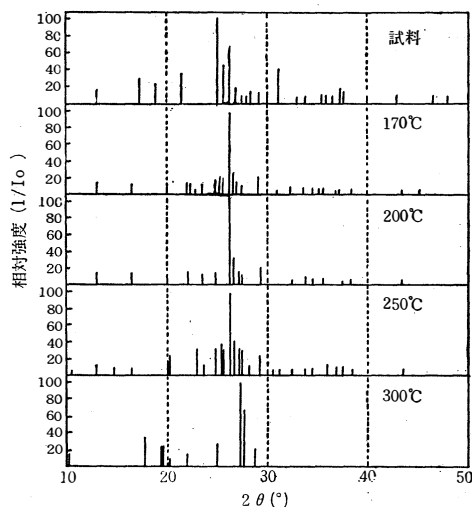
図9のチオ尿素の場合と図10のチオシアン酸アンモニウムの場合を比較すると, 両者とも200°C内外まではチオシアン酸アンモニウムの回折線は残っているが, チオ尿素の回折線は消失し, 非晶質になっていると推定される。300°C以上になると, 回折線はシャープでなく, ベースラインもかなり上昇し, 結晶化度が悪くなる傾向が認められる。図11の2,4-ジチオピウレットの場合はチオシアン酸アンモニウムの回折線が220°Cの温度まで一応認めることが出来るが, 図12の

グアニルチオ尿素の場合にはかなりの低温でも認められなくなるのでIR吸収スペクトルの結果と対比してチオシアン酸アンモニウムは形成されないことが明確

である。表一で示した3強線のみでは判別し難いが、300℃以上の加熱生成物は同じ化合物を生じていることが判る。表1より、2,4-ジチオピウレットは



図一11 2,4-ジチオピウレットの各加熱温度におけるX線回折図



図一12 グアニルチオ尿素の各加熱温度におけるX線回折図

表一 各試料の加熱生成物の3強線

試料	加熱温度 (℃)	2θ (dA)			相対強度 (I/I₀)		
チオ尿素	試料	20.6(4.31),	19.7(4.50),	28.7(3.11)	100,	78,	73
	180	28.4(3.14),	26.7(3.34),	{24.0(3.71) 29.5(3.03)}	100,	87,	{65 65}
	200	26.9(3.31),	29.7(3.01),	18.9(4.69)	100,	78,	68
	300	27.4(3.25),	26.4(3.37),	27.8(3.21)	100,	98,	54
	352	27.5(3.24),	18.5(4.79),	25.1(3.55)	100,	37,	32
	400	27.6(3.23),	26.3(3.39),	24.9(3.57)	100,	50,	46
チオアンモニウム	450	27.0(3.30),	25.0(3.56),	13.5(6.55)	100,	55,	27
	試料	26.6(3.35),	28.3(3.15),	23.9(3.72)	100,	84,	78
	180	20.8(4.27),	26.6(3.35),	29.4(3.04)	100,	90,	78
	220	26.7(3.34),	29.5(3.03),	24.0(3.71)	100,	81,	75
	260	26.4(3.37),	27.2(3.28),	26.7(3.34)	100,	75,	57
2,4-ジチオピウレット	300	27.3(3.26),	17.8(4.98),	25.1(3.55)	100,	43,	33
	試料	14.7(6.02),	26.8(3.32),	29.9(2.99)	100,	83,	50
	190	26.3(3.39),	26.7(3.34),	25.4(3.50)	100,	42,	40
	220	26.4(3.37),	27.4(3.25),	26.8(3.32)	100,	72,	46
	250	27.4(3.25),	27.8(3.21),	17.7(5.01)	100,	36,	34
グアニルチオ尿素	300	27.4(3.25),	27.8(3.21),	17.8(4.98)	100,	61,	39
	試料	25.2(3.53),	26.3(3.39),	25.6(3.48)	100,	64,	44
	170	26.3(3.39),	26.6(3.35),	{29.2(3.06) 25.4(3.50)}	100,	24,	{20 20}
	200	26.4(3.39),	26.7(3.34),	{25.4(3.50) 29.2(3.06)}	100,	27,	{20 20}
	250	26.4(3.37),	26.7(3.34),	25.4(3.50)	100,	41,	38
	300	27.3(3.26),	27.7(3.22),	17.7(5.01)	100,	65,	36

