

氏 名	桑 江 彰 夫 <small>くわ え あき お</small>
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 162 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学位論文題目	Vibrational Spectra of Monosubstituted Benzenes (一置換ベンゼンの振動スペクトル)

論文調査委員 (主査) 教授 宇野豊三 教授 中垣正幸 教授 大崎健次

論 文 内 容 の 要 旨

一置換ベンゼンの赤外，ラマンスペクトルの解析は，より複雑なベンゼン誘導体の振動スペクトルを研究するための基礎として重要なものであり，従来多くの研究が行なわれてきた。しかしながらその多くは，基本音の経験的な帰属に限られており，一置換ベンゼンの振動スペクトルの解析を，基準振動計算に基づいて組織的に発展させる試みはなされていなかった。著者はこの点に注目し，Sodium benzenesulfonate, Bromobenzene, Sodium benzoate, Nitrobenzene, Benzonitrile 及びそれらの各種重水素置換体の赤外，ラマンスペクトルを詳細に解析し，基準振動計算を行い，基本音の帰属を確立すると同時に，実測振動数をよく再現する分子内力場を求めた。これらの結果をもとに，水素面外変角振動の倍音，結合音を精密に解析する方法を提出し，更に，置換基の電子吸引効果が面外振動に与える影響を明らかにした。

(1) Sodium benzenesulfonate- d_0 , $-d_5$ の赤外，ラマンスペクトルを測定し，基本音をラマン線の偏光解消度，重水素化による波数シフト，類似化合物の振動スペクトルなどから帰属し，基準振動計算を行った。得られた力の定数を p-toluene sulfonate ion へ転用し計算した結果，力の定数が充分信頼し得るものであることが判った。また，赤外スペクトルで $730\sim 770\text{cm}^{-1}$ 領域に強い吸収を持つベンゼン環の水素面外変角振動 (umbrella mode) は， α 原子が carbon の場合に比べて，S原子が α 位につく場合はその大きな質量により 10cm^{-1} 程押し下げられていることが判った。

(2) Bromobenzene- d_0 , $-4-d_1$, -2 , 3 , 5 , $6-d_4$ の振動スペクトルを測定し，帰属のなされていない部分重水素化合物の基本音を，(1)に述べた手法で帰属した。その結果，面内，面外種ともにmodified sum rule が成立することが判り，それに従い Snyder 型の力場を一部変更した。Bromobenzene とその重水素置換体より得られる豊富なデータをもとに基準振動計算を行い，極めて信頼性の高い力の定数を得ることができた。同時に，これらの化合物についての帰属を確立した。Bromobenzene の力の定数は，Benzene の場合とよく似ており，置換基が ring 部分の力場に大きな影響を与えていないことが判った。

また S 型と内部回転型の二種類の振れ座標より得られる力の定数の相互変換関係を導き、これらの座標系によって計算された結果を比較できるようにした。

(3) Sodium benzoate- d_0 , - p - d , - d_5 の振動スペクトルを固体状態と水溶液状態で測定し、ラマン線の偏光解消度、Bromobenzene についての研究結果などを参照して、基本音を帰属した。この化合物の場合 carboxylate 基の電子吸引効果により、通常 $730\sim 770\text{cm}^{-1}$ に現れる umbrella mode が 820cm^{-1} となっている。これを再現する様に基準振動計算を行うと、meta 位の CH 面外変角振動の力の定数が ortho, para 位より小さくなり、Margoshes の理論とよい一致を示した。

(4) Nitrobenzene- d_0 , - p - d , - d_5 の振動スペクトルを測定し、基本音の帰属を行った。これらと、文献より得られる Nitrobenzene- $^{18}\text{O}_2$, ^{-15}N のデータをもとに基準振動計算を行った。計算により得られた位置エネルギー分布は、 d_5 体 873cm^{-1} , 1338cm^{-1} の異常に強いラマン線の由来をうまく説明し、また、CH 面外変角振動の meta 位の力の定数が ortho, para 位よりも小さくなり、nitro 基の強い電子吸引性効果から期待されるパターンを示した。

(5) Benzonitrile- d_0 , - p - d , - d_5 の振動スペクトルを測定した。これら化合物の基本音の帰属は、既に報告されているが、 p - d 体で 23, d_5 体で 5 つの帰属を訂正する必要があることを明らかにした。ついで、基準振動計算を行い、実測値をよく再現する力の定数を得た。著者の計算した C-C-N 変角振動の力の定数が妥当な値であることを分子軌道法の計算 (CNDO/2) によって確め、従来問題のあったこの振動の帰属を確立することができた。

(6) 14 種の一置換ベンゼン、8 種の p - d 体について $2000\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 領域の赤外、ラマンスペクトルの精密な測定を行った。それにより、この領域に現れるラマン線は、水素面外変角振動の倍音であり、赤外吸収は主として結合音であることを明らかにした。その結果、umbrella mode を除けば振動スペクトルに微弱な band しか与えない水素面外変角振動の基本音の波数を正確に定めることができた。従来 umbrella mode は、置換基の電子吸引性が強くなると高波数側へ移動すると言われていた。そこで、その挙動を詳細に観察したところ、置換基の α 原子に lone pair electron があるときは、置換基によらずほぼ 750cm^{-1} をとり、無い場合は、置換基の resonance parameter σ_R^0 に従い大きく動くことが見出された。さらに、umbrella mode の波数変化に伴う他の面外基本音の変化を、 p - d 体、 d_5 体の場合も含めて明らかにした。この様な置換基の電子吸引効果による面外基本音の波数変化を、7 つの力の定数の直線的な変化によって説明した。

以上の研究により、従来から知られていなかった一置換ベンゼンの p - d 体、 d_5 体の基本音の帰属を明らかにすることができた。また、振動計算の手法を改良し、計算を精密化することにより信頼し得る力の定数を得ることができた。更に、置換基の電子吸引効果が、面外振動並びに、面外の力の定数に及ぼす影響を明らかにした。これらの結果は、更に複雑なベンゼン誘導体やピリジン誘導体等、芳香族六員環を持つ化合物の振動解析を行う際の基礎となると思われる。

論文審査の結果の要旨

一置換ベンゼンの赤外、ラマンスペクトルの解析は他のベンゼン置換体の解析の基本となるものであ

るからその帰属を明確にしておかなくてはならないが、多くは基本音の経験的なものに限られていた。

著者は基準振動計算に基いて振動スペクトルの解析を試み、種々の一置換ベンゼン及びそれらの重水素置換体を用いて振動計算を行い基本音の帰属を確立すると共に実測振動数をよく再現する分子内力場を求め、水素面外変角振動の倍音、結合音の精密な解析方法を提出し、また置換基の電子吸引効果が面外振動に与える影響を明らかにした。

ラマンスペクトルの偏光解消度、重水素化による波数シフト、類似化合物の振動スペクトルから基本音を帰属し振動計算を行い Sodium benzene sulfonate から得られた力の定数を Sodium p-toluene sulfonate へ転用し計算した結果充分信頼しうることを確認した。Bromobenzene についても同様にを行いスペクトルの帰属を行ったがその力の定数は Benzene の場合と類似し置換基がリングの力場にほとんど影響を与えていないことが明らかとなり、また S 型と内部回転型の二種の振れ座標より得られる力の定数の相互変換関係を導き、両者の計算結果の比較を可能にした。Sodium benzoate については umbrella mode が通常のものより約 $80\sim 50\text{cm}^{-1}$ 高くなっているが、これは carboxylate 基の電子吸引性のため、これを再現するよう基準振動計算を行った結果メタ位の CH 面外の力の定数がオルト及びパラ位より小さく Margoshes の理論とよい一致を示している。

Nnitro benzene については d_5 体の 873cm^{-1} , 1338cm^{-1} のラマンバンドが異常に強くなっている原因はニトロ基が振動に関与しているためであるとし、計算の結果、メタ、オルト、パラ位の CH 面外振動の力の定数は、ニトロ基の強い電子吸引性効果から期待されるパターンを示した。

Benzonitrile では多くの帰属について従来の文献を訂正し、よく実測値を再現する力の定数を得た。また一置換ベンゼンの $2000\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の赤外ラマンスペクトルの精密な測定を行い、umbrella mode 以外の微弱な水素面外振動の基本音の波数を正確に定めた。さらに umbrella mode の置換基による影響を詳細に観察し、置換基の α 原子に lone pair electron があるときは置換基の種類によらず一定で 750cm^{-1} をとり、ないときは置換基の resonance parameter σ_R^0 に従い動くことを見出し、その波数変化は水素面外振動の力の定数の中、7つの力の定数と直線的な関係にあることを明らかにした。

以上本論文は赤外、ラマンスペクトルの研究の発展に寄与するところ大きい。

よって、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。