

氏名	町田勝之輔 まちだかつのすけ
学位の種類	薬学博士
学位記番号	薬博第30号
学位授与の日付	昭和37年12月18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	赤外吸収スペクトルによる脂肪族イミドの分子構造の研究

論文調査委員 (主査) 教授 宇野豊三 教授 上尾庄次郎 教授 富田真雄

論文内容の要旨

モノ置換アミドには、そのC=O結合とN-H結合の相対的な位置の相違による二種の分子形、すなわちトランス形とシス形とがあるが、これら二形の赤外吸収スペクトルには大きな相違があることが知られている。著者は、同様な相違をイミドについて検討し、各種分子形に対する赤外特性吸収帯の帰属を明らかにすることによって、C=O結合とN-H結合より構成される官能基をもつ化合物の分析ならびに構造化学的研究の基礎資料を得んとした。

この目的のために著者は低級脂肪酸イミドの赤外吸収スペクトルに関して下記の研究をおこない、非環式イミドについては結晶および溶液中の分子形およびそれを決定する要因を明らかにし、イミド基の三形、すなわちトランス-トランス、トランス-シスおよびシス-シスの各形における特性吸収帯を帰属するとともに、ハロゲン化アルカリとの相互作用および力の定数について新知見を得た。

1. ジアセトミドに安定形(A形)と不安定形(B形)の結晶があることを見出し、両形の赤外吸収スペクトルをN-水素ならびにN-重水素化合物につき測定した。主としてKBr領域におけるC=O変角振動吸収帯の重水素化による移動をイミド基に可能な各分子形の対称性と比較検討し、A形はトランス-シス形、B形はトランス-トランス形であると結論した。
2. N-アセチルプロピオンアミド、ジプロピオンアミド、N-プロピオニル-n-ブチルアミド、ジ-n-ブチルアミドおよびそれらのN-重水素化合物の赤外吸収スペクトルを検討し、これらの分子は結晶中でジアセトアミドB形結晶と同じくトランス-トランス形をとっていることを明らかにした。トランス-トランス形イミド基の赤外特性吸収帯をすべて帰属し、これらをイミドI、II、III、IV、V、VI吸収帯と名付けた。このうちIIおよびIII吸収帯には重水素化による独特の変化が見られる。
3. ジプロピオンアミドおよびN-アセチルプロピオンアミドの配向結晶につき偏光赤外線による吸収スペクトルを測定し、トランス-トランス形イミド基の特性吸収帯の二色性を明らかにした。これによって、トランス-トランス形イミド基の対称性が結晶中でよく保たれていることが明らかとなった。さら

に、N-H 伸縮振動帯の分裂の原因が Fermi 共鳴であることを知った。

4. ジアセトアミド A 形結晶に LiI, LiBr, LiCl, NaI, NaBr または KI を混合すると、その赤外吸収スペクトルが B 形結晶のそれに類似したものに变化することを見出し、スペクトル变化の要因を検討した。その結果このスペクトル变化はジアセトアミド分子がトランス-シス形よりトランス-トランス形に反転するために起ることを明らかにした。さらに、ジアセトアミドの KBr の錠剤法によるスペクトルが水の混在および加圧の効果によって影響をうけることを明らかにした。
5. コハク酸イミド、マレイン酸イミドおよびそれらの N-重水素化合物結晶の赤外吸収スペクトルを測定し、シス-シス形イミド基の特性吸収帯の帰属をおこなった。トランス-トランス形イミド基の特性吸収帯の相違はモノ置換アミドのスペクトルについて知られているトランス形とシス形との相違に対応していることを知った。なお、ハロゲン化アルカリによるスペクトル变化を特性吸収帯の帰属に利用することをコハク酸イミドについて試み、満足すべき結果を得た。
6. N-水素ならびに N-重水素化合物の CCl_4 , C_2Cl_4 および CS_2 溶液の赤外吸収スペクトルを検討することによって、ジアセトアミドおよびその 4 種の高級同族体の無極性溶媒溶液中の会合分子形がトランス-シス形であることを明らかにした。トランス-シス形イミド基の特性吸収帯を帰属し、その特徴がトランス-トランス形とシス-シス形の間際の性質にあることを知った。
7. トランス-トランス形ジアセトアミドの基準振動計算をおこなって、B 形結晶の実測振動数とよく一致する結果を得た。分子内ポテンシャルとしては UREY-BRADLEY 型のものを用いた。計算によって得られた力の定数は、N-メチルアセトアミドにおける対応する定数から、アミドとイミドの $\text{C}=\text{O}$ または $\text{C}-\text{N}$ 結合次数の相違を考慮して合理的に説明される。
8. 同族列分子およびその同位元素置換体の振動数の帰属を確かめる一方法として、次のような同族列に関する和の法則を導びいた。「一つの同族列に属する化合物の振動数の二乗和と、対応する同位元素置換体のそれとの差は、同位元素置換の形式が一定である限りその同族列に固有な定数となる。」これをトランス-トランス形イミドの振動数帰属を確かめるために用いて満足すべき結果を得た。

論文審査の結果の要旨

著者は脂肪酸イミドの赤外吸収スペクトルについて検討を行ない結晶および溶液中の分子型ならびにそれを決定する要因を究明した。非環式イミドの一つであるジアセトアミドの結晶には安定型 (A 形) と不安定型 (B 形) が存在し、 $\text{C}=\text{O}$ 変角振動の重水素化による移動を検討することにより A 形はトランス-シス型、B 形はトランス-トランス型をとり、また高級非環式イミドは結晶においてはトランス-トランス型を、溶液においてはトランス-シス型をとることを明らかにした。環式イミドはシス-シス型をとるが、これらイミドの三型における特性吸収帯の帰属を明らかにするとともにハロゲンアルカリとの相互作用についても新知見を得た。また同族列分子およびその同位元素置換体の振動の帰属を確める方法として同族列に関する和の方則を導き出し、赤外吸収スペクトルの解明に貢献した。本論文は構造化学の研究に基礎資料を与えたもので、赤外吸収スペクトルの研究の上からもきわめて貴重なものである。

本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。