

氏 名	田 中 由 紀 子 た なか ゆ き こ
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	論 薬 博 第 103 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	S-N 結合を持つ有機化合物の赤外吸収スペクトルに関する研究
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

S-N 結合に由来する赤外吸収に関する検討はいまだ充分であると言えない。著者は SO_2 -N 結合を持つ基本的なスルホンアミド誘導体を取りあげ、これらの赤外スペクトルを詳細に検討し、その吸収帯を明らかにした。さらに SO_2 -N- SO_2 結合、および N- SO_2 -N 結合をもつ化合物の特性吸収帯について検討し、これら各々の型を代表する二つの物質について基準振動の計算を行なうことにより、力の定数を求めた。

さらに SO-N 結合をもつ化合物スルフィニアミド誘導体および S-N 結合をもつスルフェニアミド誘導体の赤外特性吸収帯をも明らかにした。

- 1) 約70種のスルホンアミド誘導体の赤外スペクトルを検討し、S-N 伸縮振動は一置換スルホンアミド ($-\text{SO}_2\text{NHR}$) では $\text{SO}_2\text{-NH}_2$ より約 50cm^{-1} 低波数にあらわれ、二置換スルホンアミド ($-\text{SO}_2\text{NR}_2$) ではそれらより高波数側にあらわれることを見出した。 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ および $-\text{SO}_2\text{NHR}$ においては、N-重水素化によって S-N 伸縮振動吸収帯は低波数側にシフトしてあらわれる。この N-重水素化によるシフトは、S-NH 結合を含むヘテロ環化合物にも同様にあらわれ、分子の構造決定に有効である。
- 2) $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ に対して、o-, m-, p- 位に $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$ および $-\text{NO}_2$ 基がそれぞれ結合したベンゼンスルホンアミド誘導体の特性吸収帯について、それらの置換基の影響をしらべた。特に、S-N 伸縮振動には著しい影響は見られなかったが、 $-\text{SO}_2$ 対称および逆対称伸縮振動吸収帯の波数は、m-, p- 置換体の何れの場合にもハメットの σ 値とほぼ直線関係を示した。
- 3) 25種のアリルスルフィニアミド誘導体の特性吸収帯を検討し、 S=O 伸縮振動吸収帯は 1055cm^{-1} 付近に、S-N 伸縮振動吸収帯は $928\sim 965\text{cm}^{-1}$ にあらわれることを明らかにした。また S-N 吸収帯は N-重水素化によって、 SO_2 -N 結合を持つ化合物と同様低波数側へシフトすることがわかった。
- 4) 合成して得た約40種のアリルスルフェニアミド誘導体の S-N 伸縮振動吸収帯は一般に弱く見出しにくいだが、関連化合物との比較および N-重水素化によるシフトなどを参照して、 900cm^{-1} 領域にあらわれることを明らかにした。なお、S-N-S 結合をもつ化合物について、その S-N 伸縮振動吸収帯

が 820 cm^{-1} にあらわれることを明らかにした。

- 5) 上にのべた化合物の S-N-S 伸縮振動について、ビスベンゼンスルホンイミド誘導体を用い赤外二色性を検討した。その結果、これらの化合物は赤外二色性を示し S-N-S 伸縮振動吸収帯は期待通り対称、逆対称の二本が非常に接近して 900 cm^{-1} 付近にあらわれることがわかった。他の N- アルキルビスベンゼンスルホンイミド誘導体についても同様の結果を得た。
- 6) $\text{SO}_2\text{-N-SO}_2$ を含む基本的化合物、ビスメタンスルホンイミドの特性吸収帯について、その N- 重水素化物、C- 重水素化物のスペクトルならびにその二色性測定の結果を参照してその帰属を明らかにした。この化合物の特性吸収帯はそのほとんどが、メタンスルホンアミドの場合と類似した波数にあらわれ、S-N 伸縮振動は 865 cm^{-1} および 845 cm^{-1} に逆対称および対称の二本の吸収帯としてあらわれる。N- 重水素化によって 865 cm^{-1} 吸収帯は 780 cm^{-1} までシフトするが、 845 cm^{-1} 吸収帯は 825 cm^{-1} にわずかにシフトする。これは基準振動計算結果から高波数側の 780 cm^{-1} 吸収帯には ND のたてゆれ振動の寄与が大きいのにくらべ、 825 cm^{-1} 吸収帯には ND 変角振動の寄与が非常に小さいためであることがわかった。

以上の理論的、実験的研究によって S-N-S 結合を持つ化合物全般にわたる特性吸収帯の帰属、またその化合物の構造化学的研究の基礎資料を得ることができた。

- 7) すでにスルファミドの赤外吸収スペクトルの解析および基準振動の計算は行なわれているが、その N- アルキル誘導体についてはまだ検討されていない。そこで、その基本化合物の一つである N, N-ジメチルスルファミドのスペクトルの解析および基準振動の計算を行なった。二個の S-N 伸縮振動のうち -NH_2 基側の振動はスルファミドとよく似た波数にあらわれるが、 $(\text{CH}_3)_2\text{N-}$ 基側の S-N 伸縮振動は、 CH_3 横ゆれおよび C-N-C 対称伸縮振動とカップリングして 945 cm^{-1} と 720 cm^{-1} とに分れて存在することがわかった。その他の特性吸収帯についても、N, N-ジメチルスルファミドの N- 重水素化物、C- 重水素化物の赤外吸収スペクトルならびにこれらの二色性測定の結果を参照して帰属した。その他の N-アルキル置換スルファミド誘導体約10種について、上の帰属を参照し、それらの特性吸収帯を帰属した。S-N 伸縮振動は $\text{H}_2\text{N-S}$ グループでは 900 cm^{-1} 付近、 RHN-S グループでは 875 cm^{-1} ～ 900 cm^{-1} にあらわれ、 $\text{R}_2\text{N-S}$ グループでは、他の振動とカップリングして、 950 cm^{-1} および 700 cm^{-1} 付近の二本の吸収を与える。その他の特性吸収帯は、一般のスルファミドの場合と同様な波数にあらわれることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

医薬品中には S-N 結合を有する重要なものが存在するが、その赤外吸収に関する検討は必ずしも充分であるとは云いがたい。著者はスルホンアミド、スルフィンアミド、スルフェンアミド等の誘導体を用い、その S-N 結合に由来する赤外吸収の研究を行った。

スルフェンアミド誘導体では、 $\text{-SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{-SO}_2\text{NHR}$ 、 $\text{-SO}_2\text{NR}_2$ の S-N 伸縮振動を比較し、一定の規則性を見出し、また $\text{-SO}_2\text{NH}_2$ に対して m- および p- 位に置換基が存在する場合は、 -SO_2 対称、逆対称振動は何れもハメットの σ 値とほぼ直線関係を示すことを知った。

アリルスルフィンアミド誘導体では S-N 伸縮振動は $928\sim 965\text{ cm}^{-1}$ に現われ、アリルスルフェンアミドでは一般に弱く見出し難いが、関連化合物との比較、N重水素化の検討等により 900 cm^{-1} 付近にあらわれること、また S-N-S 結合を有するスルフェンイミド誘導体は 860 cm^{-1} に現われることを明らかにした。

$\text{SO}_2\text{-N-SO}_2$ を含む基本的化合物ビスメチルスルホンアミドの特性吸収帯について、そのN重水素化、C重水素化物の吸収スペクトル、二色性等を検討し、基準振動計算を行ない、帰属を明らかにした。

NN ジメチルファミドについても基準振動の計算を行ない、特性吸収帯の帰属を明らかにすると共に、 $(\text{CH}_3)_2\text{N-}$ 基側の S-N 伸縮と NH_2 基側の S-N 伸縮と基側の伸縮振動との区別を行った。

以上の研究は S-N 結合を有する物質の構造研究に寄与するところ大である。

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。