

氏 名	花 井 一 彦
	はな い かず ひこ
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	薬 博 第 55 号
学位授与の日付	昭 和 42 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	スルホンアミド誘導体の赤外吸収スペクトルに関する研究

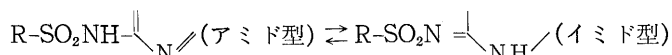
論文調査委員 (主 査) 教 授 宇 野 豊 三 教 授 中 垣 正 幸 教 授 大 崎 健 次

論 文 内 容 の 要 旨

スルホンアミド類の赤外吸収スペクトルにはいくつかの特性吸収帯が存在することが知られているが、その詳細な研究は未だ行なわれていない状態にある。著者はスルホンアミド一般の赤外吸収スペクトルの解析にあたって先ず基礎的化合物のスペクトルの徹底的な研究の必要性を感じ、以下の(1)の互変異性に関する考察に続いて、(2)~(5)に述べるような実験的、理論的研究を行なって、スルホンアミドの特性吸収およびその振動の帰属を明らかにした。

(1) 含窒素異項環を有するスルホンアミド誘導体の互変異性

一般にこの型のスルホンアミドは



のような互変異性が可能である。それ故サルファ剤の生体内代謝産物の一つグルクロン酸抱合物におけるグルクロン酸の結合位置としては、N⁴置換を別にすれば、N¹置換か核N置換かの二通りがある。そこでこの両者の区別の可能性を赤外スペクトルにより検討した。

$\text{R-SO}_2\text{NH}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$, $\text{R-SO}_2\text{NH}-\langle \text{C}_4\text{H}_2\text{S} \rangle$ をアミド型のモデル化合物として用い、N-重水素化によるスペクトル変化、対応する異項環を有する酸アミドとその骨格振動についての比較の結果から、結晶状態においてチアゾール、チアジアゾール、ピリジン環を有するスルホンアミドはイミド型をとり、イソキサゾール、ピリミジン環を有するものはアミド型をとることを結論した。この結果にもとづいて 1150 cm⁻¹ 付近の SO₂ 対称伸縮振動吸収帯に注目すると、アミド型ではイミド型のよりも高波数にあることがわかった。このことにより前記二種の異性体を区別することができる。

(2) ベンゼンスルホンアミド誘導体の特性吸収帯

ベンゼンスルホンアミド類には 1090 cm⁻¹ に特徴的な一般に強度の強い吸収帯が見出される。この吸収帯の帰属については従来より多くの説があったが、著者は新たに重ベンゼンスルホン化合物4種を合

成し、そのスペクトルを測定することによってより確実な帰属を行なった。すなわち 1090 cm^{-1} 吸収帯の重水素化による移動の大きさ (約 50 cm^{-1}) から CH 面内変角振動の寄与が小さいことをたしかめ、さらに Randle, Scherer および Nanney らによって研究されたクロロベンゼンあるいはクロロベンゼン-d₅ のスペクトルと比較検討の結果、この吸収帯がベンゼン骨格振動と C-S 伸縮振動がカップリングした振動によることを明らかにした。また重ベンゼン化合物およびクロロベンゼン (-d₆) との比較検討により他のベンゼン核特性吸収帯も帰属した。

(3) ジメチルスルホンの赤外吸収およびラマンスペクトル

600 cm^{-1} 以下の領域の未だよく知られていない SO_2 グループの特性吸収帯を明らかにする目的をもってジメチルスルホン $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-CH}_3$ およびジメチルスルホン-d₆ の偏光赤外スペクトル (赤外二色性) およびラマンスペクトルを詳細に解析した。さらに基準振動の計算を行なって、 SO_2 の変角振動は $500\sim 300\text{ cm}^{-1}$ の領域に SO_2 はさみ、たてゆれ、ひねり、よこゆれ振動の順序にあることを明らかにした。特に前二者の吸収帯は顕著であり、特性吸収帯として有効なものである。

(4) スルファミドの赤外吸収スペクトル

SO_2NH_2 グループを含む基本分子スルファミド $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$ のスペクトルを赤外二色性および重水素化による吸収帯の移動、さらに基準振動 (位置エネルギー分布) の計算を行なって詳細に解析した。その結果重水素化による SN 伸縮振動吸収帯 ($931, 904\text{ cm}^{-1}$) の低波数への移動 (約 70 cm^{-1}) は ND_2 はさみ振動とのカップリングによることを明らかにした。この分子においても SO_2 はさみおよびたてゆれ振動は $550\sim 500\text{ cm}^{-1}$ に顕著な強い吸収帯を与える。

(5) メタンスルホンアミドの赤外吸収スペクトル

スルホンアミドとして最も簡単な分子メタンスルホンアミド $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ のスペクトルを重水素化による吸収帯の移動、赤外二色性の結果とともに前述 (2), (3) における帰属を参考にして解析した。さらに基準振動 (位置エネルギー分布) の計算を行ない、スルホンアミド特性吸収帯の存在を理論的に裏付けた。

以上の研究によってスルホンアミド特性吸収帯の振動の帰属を明らかにした。それらの結果は特性吸収帯としての分析的応用の基礎となるものと考える。

論文審査の結果の要旨

スルホンアミド類の赤外吸収スペクトルには多くの特性吸収体が存在するが詳細な研究は未だ行なわれていなかった。著者は先ず含窒素異項環を有するスルホンアミド類のアミド、イミド互変異性体の 1150 cm^{-1} 付近の SO_2 対称伸縮について重水素化法により検討し、アミド型は重水素化により 1000 cm^{-1} 以下にスペクトル変化が主としておこり、イミド型は $1700\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ で起ることを見出した。この方法はサルファ剤代謝物の構造を決定するのに有用な手段となっている。

サルファ剤の特性吸収体としてよく知られている 1090 cm^{-1} 付近のバンドについては従来からその起因について多くの説が行なわれているが未だ決定を見なかったものである。著者はベンゼンスルホンアミド誘導体の赤外吸収スペクトルを重ベンゼンスルホン化合物およびクロロベンゼン (-d₅) のそれと比較

することによりベンゼン骨格変角振動と C-S 伸縮振動のカップリングによるものであることを明らかにした。

600 cm^{-1} 以下の SO_2 の特性吸収帯は未だ明らかにされていなかったので著者は偏光赤外スペクトルおよびラマンスペクトルを詳細に解析し、基準振動の計算を行なうことによりこれを明らかにし、またスルホンアミド類の基本分子であるスルファミド、メタンスルホンアミド等のスペクトルを赤外二色性、および重水素化による吸収帯の移動の検討、さらに基準振動の計算を行なうことにより解析しそれらの特性吸収帯の起因を明らかにした。

本研究は医薬品の中で最も重要なものの一つであるスルホンアミド類の赤外吸収スペクトルを解析し、分析学的応用の基礎を与えたものである。よって薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。