含硫有機化合物の赤外吸収スペクトル (第4報¹⁾) ベンゼンスルホンアミド
誘導体におけるベンゼン核の置換基が赤外吸収におよぼす影響について

田中由紀子, 田中善正

熊本大学薬学部²⁾

Infrared Absorption Spectra of Organic Sulfur Compounds. IV.¹⁾ Studies on
Characteristic Absorption Bands of *o*-, *m*-, and *p*-Substituted
Benzenesulfonamide Derivatives

YUKIKO TANAKA and YOSHIMASA TANAKA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kumamoto University

(Received November 8, 1967)

The infrared spectra of 18 different kinds of benzenesulfonamide derivatives were obtained in the region of 4000—650 cm⁻¹, and substituent effects on the characteristic infrared absorption bands were examined, comparing the compounds substituted in *ortho*, *meta*, and *para* positions. The SO₂ frequency shifts had approximate linear correlation with Hammett's σ value for the chemical shifts of benzene derivatives.

前報までにおいて著者等は, スルホンアミド^{2,4)} およびスルフィンアミドの誘導体⁵⁾ ならびに, -SO₂-N-結合を含むヘテロ環化合物⁶⁾ の赤外吸収スペクトルについて, S-N 伸縮振動帯が 900 cm⁻¹ 領域にあらわれ, それらは重水素化によって, 低波数側へ移動する事実を確認した. ベンゼンスルホンアミド核置換化合物の数種の *p*-置換体と -SO₂- の対称, 非対称伸縮振動吸収帯との関係について, 百瀬等⁷⁾ はすでに報告しているが, 置換基の種類およびその位置が赤外吸収におよぼす影響については, 系統的に追求されていない. 著者等は *o*, *m*, *p* 位に -NH₂, -CH₃, -OH, -COOH, -Cl および -NO₂ 基の入った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測定し, 単に S-N 伸縮振動の吸収帯だけでなく, その他の特性吸収帯をもあわせて比較検討した.

結果および考察

ベンゼンスルホンアミドの赤外特性吸収帯としては, -NH₂ 面内変角振動吸収帯, -SO₂ 対称および逆対称伸縮振動吸収帯, ϕ -S 伸縮振動吸収帯ならびに S-N 伸縮振動吸収帯などが考えられる. ベンゼン核に上記の置換基がそれぞれ *o*, *m*, *p* 位に入った場合, 置換基の特性吸収帯も含めて, 上にのべた特性吸収帯の波数は Table I に示す通りである.

(1) -NH₂ 面内変角振動吸収帯 一般には -NH₂ の面内変角振動吸収帯は 1650 cm⁻¹—1590 cm⁻¹ の領域にあらわれると記述されているが,⁸⁾ この度の研究では, この領域にはただ -NH₂ 基が直接ベンゼン核に結合している *o*, *m*, *p* のスルファニルアミドにのみそれぞれ 1625 cm⁻¹, 1623 cm⁻¹, および 1627 cm⁻¹ に吸収帯がみとめられた. なお重水素化によって, これらは消失し, 1290 cm⁻¹ 付近に -ND₂^{9,10)} の吸収帯が新しく観察された.

1) 第3報: Y. Tanaka, T. Sugimura, Y. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 13, 1384 (1965).

2) Location: Oemotomachi, Kumamoto.

3) Y. Tanaka, Y. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 13, 1399 (1965).

4) Y. Tanaka, Y. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 13, 858 (1965).

5) Y. Tanaka, S. Sugimura, Y. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 13, 384 (1965).

6) 40年11月27日, 薬学会九州支部例会にて発表.

7) T. Momose, Y. Ueda, T. Shoji, H. Yano, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 6, 669, (1958).

8) L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules," 2nd Ed., Methuen & Co., 1958.

9) J.C. Evans, *Spectrochim. Acta.*, 16, 428 (1959).

10) D. Hadzi, M. Skrbliak, *J. Chem. Soc.*, 1957, 843.

TABLE I. Infrared Absorption Spectra of Benzenesulfonamide Derivatives

R	δ_{NH_2} (cm^{-1})	(δ_{ND_2}) (cm^{-1})	$\nu_{\text{as SO}_2}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s SO}_2}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{S-N}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{S-N}}$ (cm^{-1})	(a) (cm^{-1})	Others (cm^{-1})
H	1545	(1180)	1325	1155	1092	901	(845)	
NH ₂	<i>o</i>	1563 (1185)	1313	1144	1080	903	(848)	δ_{NH_2} (1625) (δ_{ND_2}) (1291)
	<i>m</i>	1550 (1180)	1318	1150	1082	914	(828)	1623 (1285)
	<i>p</i>	1550 (1165)	1313	1145	1097	898	(820)	1627 (1297)
CH ₃	<i>o</i>	1560 (1188)	1310	1152	1072	913	(863)	
	<i>m</i>	1573 (1188)	1327	1148	1092	907	(870)	
	<i>p</i>	1572 (1188)	1325	1152	1095	907	(855)	
OH	<i>o</i>	1536 (—)	1319	1148	1070	904	(—)	
	<i>m</i>	1545 (1175)	1320 1307	1152	1090	919	(863)	
	<i>p</i>	1540 (1175)	1320	1145	1093	912	(847)	
Cl	<i>o</i>	1555 (1185)	1337	1156	1038	908	(856)	
	<i>m</i>	1550 (1180)	1332	1165	1074	898	(838)	
	<i>p</i>	1570 (1188)	1327	1148	1085	909	(867)	
COOH	<i>o</i>	1550 (1180)	1335	1160	1063	906	(855)	C=O (b) 1711 —
	<i>m</i>	1562 (1188)	1322	1160	1088	902	(870)	1670 915
	<i>p</i>	1562 (1180)	1343	1158	1091	898	(850)	1680 938
NO ₂	<i>o</i>	1565 (1185)	1362	1160	1056	904	(870)	ν_{NO_2} 1531 1341
	<i>m</i>	1550 (1175)	1355	1185	1085	910	(945)	1531 1341
	<i>p</i>	1569 (1190)	1362	1161	1094	900	(830)	1526 1350

a) $\nu_{\text{S-N}}$ of deuterated compoundsb) δ_{OH} , out of plane

Evans¹⁰⁾ はアニリンの赤外吸収スペクトルについて、1618 cm^{-1} (liq.) の吸収帯を $-\text{NH}_2$ の面内変角振動であると帰属し、この吸収帯が重水素化によって消失して、新たに 1304 cm^{-1} に $-\text{ND}_2$ の面内変角振動吸収帯が現われることを観測している。したがって、この領域にある吸収帯はベンゼンスルホンアミドの一連の置換体に共有な $-\text{SO}_2-$ 基に結合する $-\text{NH}_2$ の面内変角振動の吸収帯ではなくて、ベンゼン環に直接結合している $-\text{NH}_2$ のはさみ振動の吸収帯¹¹⁾ であると考えられる。一方、全化合物を通じて観測される波数 1575 cm^{-1} —1540 cm^{-1} の吸収帯はすべて重水素化によって消失し、^{9,10)} 新らしく 1190 cm^{-1} —1165 cm^{-1} の領域に吸収帯があらわれる。したがってこれら 1550 cm^{-1} 付近の吸収帯が $-\text{SO}_2$ 基につらなる $-\text{NH}_2$ のはさみ振動によるものであると帰属した。なお、スルファニルアミド化合物については、当然 C-N 伸縮振動が考えられるが、事実 Bellamy⁸⁾ や Colthup⁹⁻¹²⁾ らが示している 1340 cm^{-1} —1250 cm^{-1} の領域に吸収帯を見ることができた。この吸収帯は重水素化によって、やや高波数側へ (1343—1340 cm^{-1}) シフトする。

(2) $-\text{SO}_2$ 対称、逆対称伸縮振動吸収帯^{8,9,12,21)} $-\text{SO}_2$ の対称および逆対称の伸縮振動吸収帯は、それぞれ

11) 中西香爾, “赤外吸収スペクトル,” 一定性と演習一定性篇, 第 6 版, 南江堂, 1965.

12) N.B. Colthup, *J. Opt. Soc. Americ.*, **40**, 397 (1950).13) T. Momose, Y. Ueda, T. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*(Tokyo), **6**, 415 (1958).14) K.C. Schrieber, *Analyt. Chem.* **21**, 1168, (1949).15) I. Sandman, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1135.16) R.N. Haszeldines, J.M. Kidd, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2901.17) S.M. Chackalackal, F.E. Stafford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4815 (1966).18) N. Baxter, J. Cymerman-Craig, J.B. Willis, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 669.

1185 cm^{-1} —1144 cm^{-1} と 1362 cm^{-1} —1305 cm^{-1} に非常に強くあらわれる。これ等は多くの場合重水素化によってわずかに低波数側へシフトする。すでに百瀬⁷⁾等はベンゼンスルホンアミドの $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$ などの p 置換体について、 $-\text{SO}_2$ の対称および逆対称伸縮振動吸収帯の示す波数の平均値とハメット則 σ 値とが比較的直線関係にあることを報告しているが、著者等は m 位および p 位の置換体のいずれをもメタノール飽和溶液中で、赤外吸収スペクトルを測定し、対称、逆対称の伸縮振動吸収帯の示す波数が、 m , p のいずれについてもそれぞれのハメット数^{22,23)} と、ほぼ直線関係にあることを見出した。著者等はこの一連の化合物が比較的メタノールにとけやすく、また、 $-\text{SO}_2$ の対称および逆対称伸縮振動吸収帯がメタノールの特性吸収帯に邪魔をされないことを確認した上で、サンプルの測定を行なった。メタノールの溶媒中のサンプルの $-\text{SO}_2$ 対称および逆対称伸縮振動吸収帯は Nujol mull 法または KBr 錠剤法で測定した場合とはちがった波数にあらわれる。McDaniel が報告している m および p の σ 値を別々に横軸にとり、それぞれの $-\text{SO}_2$ の対称および逆対称伸縮振動帯の示す波数を縦軸にとった。Fig 1. a) b) c) d) に示したごとく、いずれもがだいたい直線関係をなしていることがわかる。

Fig. 1. Correlation between the $\nu_{as} \text{SO}_2$ or $\nu_s \text{SO}_2$ and Hammett's σ Value

(a) $\nu_s \text{SO}_2$, meta (b) $\nu_{as} \text{SO}_2$, meta (c) $\nu_s \text{SO}_2$, para (d) $\nu_{as} \text{SO}_2$, para

(3) ϕ -S 伸縮振動吸収帯 ベンゼンスルホンアミド化合物の特性吸収帯の一つである 1090 cm^{-1} 付近の吸収帯は、ベンゼンの骨格振動と C-S 伸縮振動とがカップリングしたと考えられているが、²⁴⁻²⁶⁾ 本研究においても、そのいずれにも小さいがシャープな特徴ある型で見出すことが出来た。Table I を見ても明らかなように、すべての化合物を通じて o 置換体のみが、それぞれの m , p 置換体よりも目立って低波数側に観測された。

(4) S-N 伸縮振動吸収帯 900 cm^{-1} 付近の吸収帯はスルホンアミド誘導体においては、もっとも特徴のある吸収帯の一つであるが、^{8-5,26,27)} 本研究では 918 cm^{-1} —897 cm^{-1} の範囲に明瞭に見ることが出来た。この吸収帯

19) L.J. Bellamy, R.C. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1957, 63.

20) M.S. C. Flett, *Spectrochim. Acta.*, 18, 1537 (1962).

21) M.F. Abdel-Wahab, S.A. El-Kinawy, N.A. Farid, A.M. El-Shinnaway, *Analyt. Chem.*, 38, 508 (1966).

22) D.H. McDaniel, H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, 23, 420 (1958).

23) H.H. Jaffe, *Chem. Revs.*, 53, 191 (1953).

24) N.S. Ham, A.N. Hambly, *Australian J. Chem.*, 13, 443 (1960).

25) F. Nerdel, H. Goetz, E. Fabian, *Chem. Ber.*, 643, 6 (1960).

26) H.J. Hofman, K.R. Anders, *Naturwiss.*, 41, 94 (1954).

27) D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 1957, 847.

は重水素化によって 32 cm^{-1} — 80 cm^{-1} 位低波数側へシフトする. *o*, *m*, *p* 置換体による規則的な関係は見出されなかった.

(5) **-COOH 基の吸収帯** ベンゼン核に直接カルボキシル基の入った化合物について, *o* 置換体だけ C=O の伸縮振動吸収帯^{8,9)} が 1700 cm^{-1} より高波数側にあらわれ, *m*, *p* 置換体では低波数側にあらわれる. また -COOH の特性吸収帯の一つである -OH 面外変角振動による 900 cm^{-1} 領域の吸収帯は, *o* 置換体にはみとめることはできなかった. このことから *o* 置換体における水素結合は^{28,29)} *m*, *p* 置換体に比較して弱いと考えられる.

(6) **-NO_2 の対称および逆対称伸縮振動吸収帯⁸⁻¹⁰⁾** -NO_2 置換体では対称および逆対称伸縮振動吸収帯が $1341\text{—}1350\text{ cm}^{-1}$ と $1526\text{—}1531\text{ cm}^{-1}$ とに各々見出された.

実 験 の 部

試料 市販および寄贈された試料は再結晶を2回繰りかえし,十分に乾燥ののち,測定に用いた. その他の試料は常法により合成し,上と同様の処理をしたのち測定に用いた.

溶液試料の測定 試料のメタノール飽和溶液を食塩板にはさんで 1500 cm^{-1} — 1100 cm^{-1} の領域を測定した. 測定には1つの試料に約5 minを必要とするが,測定中に赤外線による温度上昇の影響をうけることもなく,またメタノールが揮散してしまうまでには測定を十分に終えることができた.

IR の測定 日本分光 DS-301 型およびパーキンエルマー Model 21 赤外分光光度計を用いて測定した. 岩塩プリズムを使用 (4000 cm^{-1} — 650 cm^{-1}) 溶媒中のサンプル以外はすべて KBr 錠剤法と Nujol mull 法の両方で測定した. また N-重水素化化合物は Nujol mull 法を用いた.

謝辞 本研究に際し,終始御指導御鞭撻を賜わった 京都大学薬学部宇野豊三教授,町田勝之輔助教授に厚くお礼を申し上げる. また,種々のご助言を頂き,IR の測定に便宜を与えて下さった イリノイ工科大学の 中本一男教授に深く感謝する. なお,サンプルの一部を寄贈された 熊本大学薬学部の平塚茂氏ならびに元素分析を担当された 緒方邦子嬢に感謝する.

28) 広田稜, 化学の領域, **18**, 759 (1964).

29) G.C. Pimentel, A.L. McCellan, "The Hydrogen Bond," W.H. Freeman & Comp. London, 1959, p. 67.