

|         |                                     |           |                        |
|---------|-------------------------------------|-----------|------------------------|
| 氏名・(本籍) | はた<br>畑                             | てつ<br>哲   | お<br>雄                 |
| 学位の種類   | 理                                   | 学         | 博 士                    |
| 学位記番号   | 理                                   | 第 1 1 7 号 |                        |
| 学位授与年月日 | 昭和 4 1 年 5 月 1 8 日                  |           |                        |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 2 項該当                    |           |                        |
| 最終学歴    | 昭和 2 5 年 9 月<br>東北大学理学部化学教室卒業       |           |                        |
| 学位論文題目  | アミン-二酸化イオウ系反応生成物および分子化合物の赤外ラマンスペクトル |           |                        |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 安 積                      | 宏         | 教授 田 中 信 行<br>教授 絹 卷 丞 |

## 論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 装置および実験法
- 第 3 章 メチルアミン-二酸化イオウ反応生成物
- 第 4 章 ジメチルアミン-二酸化イオウ反応生成物
- 第 5 章 トリメチルアミン-二酸化イオウ
- 第 6 章 トリエチルアミン-二酸化イオウ
- 第 7 章 N, N-ジメチルアニリンおよび N, N-ジエチルアニリン-二酸化イオウ
- 第 8 章 アミン-二酸化イオウ分子化合物の特性振動の力の定数
- 第 9 章 総 括

# 論 文 内 容 要 旨

## 第 1 章 序 論

アンモニアと二酸化イオウの低圧気体反応では気体のチオニルイミドとピロ亜硫酸アンモニウムが生ずることを著者が前に報告した。アンモニア以外のアルキルアミンの反応生成物については殆んど研究がおこなわれていない。二酸化イオウとアミン類の附加化合物として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アニリンおよびその誘導体と二酸化イオウとの分子化合物が知られている。これらは分析化学的、または蒸気圧の測定によって分子化合物の存在を示しているものが多い。分光学的研究として Moede らの紫外吸収および誘電率測定によるトリメチルアミン- $\text{SO}_2$ 、Tramer のピリジン- $\text{SO}_2$  系のラマンスペクトル、Byrd の芳香族アミン- $\text{SO}_2$  の赤外スペクトルの研究などがある。著者はアミン類と二酸化イオウとの反応生成物または分子化合物の構造上の知見を得るため、その赤外、ラマンスペクトルを測定し、スペクトルの帰属を試みた。メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミンなどと  $\text{SO}_2$  の反応生成物については今までに報告はない。分子化合物の  $\text{SO}$  伸縮と  $\text{OSO}$  変角振動の変化に注目し、電荷移動化合物の結合の強さとの関係、ならびに低振動数領域に新しい振動が測定されることを期待した。

## 第 2 章 装置および実験法

アミン類は水溶液、または液化物より分留し、酸化バリウムで脱水、混入している微量のアンモニアを黄色酸化水銀で除き、 $\text{Na-Pb}$  合金粉末を入れて乾燥し、耐圧びんと真空装置を連結して外気に接触させずに試料をつかった。二酸化イオウは脱水が困難であるので、特にピリジン-ヨウ素法を考案し、普通の方法より、よく乾燥することが出来た。

反応量は等分子になるようにとり、冷却水にいたれた容器で反応させ、ついで赤外吸収用セルや耐圧びんに蒸留または昇華により移した。

スペクトルは赤外部は  $4,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 、遠赤外部は  $500\sim 60\text{ cm}^{-1}$ 、ラマン線は  $3,500\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 、まで自然光および偏光光源による測定をおこなった。

## 第 3 章 メチルアミン-二酸化イオウ反応生成物

メチルアミンと  $\text{SO}_2$  の等分子を  $0^\circ$ 、 $30\sim 50\text{ mmHg}$  で反応させ、出来る気体を  $-78^\circ$  で集め、再蒸留して気体および溶液の赤外吸収を測定した。反応容器中には淡黄色の固体を生ずる。生成した気体は他の方法でつくったメチルチオニルアミンと全く同一の赤外吸収を得た。また固体生成物は化学分析、赤外吸収スペクトルから、モノメチルアンモニウムのピロ亜硫酸塩であることがわかった。

メチルチオニルアミン分子は *cis*, *trans* の異性体の存在が考えられるが、マイクロ波による最近の研究により  $-78^\circ$  では *cis* 型が大部分となると考えられている。この分子の振動スペクトルの

帰属については未だ明確に測定されない $\text{CH}_3$ 横ゆれ、 $\text{CH}_3$ 変角振動があるが遠赤外部に $\text{CNSO}$  骨格の変角振動 $A'$   $367\text{ cm}^{-1}$ 、 $A''$   $295\text{ cm}^{-1}$  および $\text{CH}_3$  捩れ振動  $208\text{ cm}^{-1}$ を測定し、赤外部の振動スペクトルの帰属を試みた。

#### 第4章 ジメチルアミン—二酸化イオウ反応生成物

ジメチルアミンと二酸化イオウを圧力  $10\sim 100\text{ mmHg}$  の気体で等分子反応させ、常温で真空蒸留をくりかえすと、 $\text{mp } 17^\circ$  の無色の液体が得られる。赤外吸収スペクトルでは他の反応生成物は検出されない。質量分析および化学分析によれば $(\text{CH}_3)_2\text{NHSO}_2$ と考えられる。

ラマンスペクトルの偏光解消度および文献を参考にして、ジメチルアミンの帰属をおこなった。 $3000\text{ cm}^{-1}$  近くの $\text{CH}$ 伸縮振動領域のラマン線偏光解消度の測定により6個の吸収帯の帰属が新しく定められた。分子化合物の赤外、遠赤外吸収、液体のラマンスペクトルなどを測定して、分子型を推定し振動スペクトルの帰属を行った。この物質は $202\text{ cm}^{-1}$ にラマンに強く、 $206\text{ cm}^{-1}$ に赤外に中程度の吸収が測定され、また $3,000\text{ cm}^{-1}$ 近くに強い水素結合の吸収帯を示した。分子化合物の $455, 885, 1030\text{ cm}^{-1}$ はそれぞれ $A'$   $\text{CNC}$ 変角、 $A'$   $\text{CN}$ 伸縮、 $A''$   $\text{CN}$ 伸縮振動に帰属され、 $555, 1088, 1210\text{ cm}^{-1}$ は $\text{OSO}$ 変角、 $\text{SO}$ 対称伸縮、 $\text{SO}$ 逆対称伸縮に帰属される。この分子は $206\text{ cm}^{-1}$ の $\text{N}\cdots\text{S}$ 電荷移動結合による振動と分子間水素結合を持っていると考えられる。

#### 第5章 トリメチルアミン—二酸化イオウ

分子化合物の溶液、溶融物、固体などの赤外、ラマンスペクトルを測定した。この物質はトリメチルアミン—ヨウ素の場合と同じ分子化合物と考えられる。トリメチルアミンの $C_{3v}$ の対称性が $\text{SO}_2$ が $\text{N}$ に近づいて分子化合物の $C_s$ の対称性に移るため、縮重がとけて、 $E$ が $A'$ 、 $A''$ に分れ、多くの振動が現われる筈であるが、赤外、ラマンの測定結果では、振動の数は増さず、弱い結合の分子化合物ではこのようなことが認められない。アミンの $\text{CN}$ 伸縮振動は $822, 1039\text{ cm}^{-1}$ が分子化合物の $788, 1012\text{ cm}^{-1}$ に、 $\text{CNC}$ 変角振動は $371, 420\text{ cm}^{-1}$ が分子化合物では $367, 450\text{ cm}^{-1}$ に移動した。電荷移動結合による振動はラマンに $174\text{ cm}^{-1}$  ( $80^\circ$  溶融物) 遠赤外部に $186\text{ cm}^{-1}$ と測定された。ラマンの測定値が小さいのは加圧溶融して測定したので結合が弱くなったためである。 $A'$ 、 $A''$   $\text{SO}$ 伸縮および $A'$  変角振動は $1097, 1230, 547\text{ cm}^{-1}$ に移動した。これらは固体ではより強い結合のため $1095, 1218, 552\text{ cm}^{-1}$ であった。

#### 第6章 トリエチルアミン—二酸化イオウ

トリエチルアミンの各濃度の $\text{SO}_2$ 溶液の赤外吸収および、 $\text{SO}_2$ との1モル混合物(ベンゼン溶液)の遠赤外吸収スペクトルを測定した。アミンの $\text{CN}$ 対称、逆対称伸縮振動 $734, 1070\text{ cm}^{-1}$ は分子化合物では $720, 1055\text{ cm}^{-1}$ に、また $\text{OSO}$ 変角、 $\text{SO}$ 対称および逆対称伸縮振動は $537, 1098, 1250\text{ cm}^{-1}$ に移った。トリエチルアミンの $500\text{ cm}^{-1}$ 以下の赤外に活性の振動は $\text{CH}_3$ 捩れ、および

CCN骨格変角振動の一部の6個の吸収が予想され、測定結果も予想の通り6個の吸収が得られた。分子化合物はこの領域に7個の吸収が測定され、アミンの振動と対応させることが出来、新しく現われた  $128\text{ cm}^{-1}$  の吸収は分子化合物の N …… S 振動であると考えられる。

## 第7章 N, N-ジメチルアニリンおよびN, N-ジエチルアニリン-二酸化イオウ

ジメチルアニリンの  $748\text{ (s)}$ ,  $945\text{ (m)}$ ,  $1057\text{ (m)}$ ,  $1164\text{ (m)}$ ,  $1343\text{ cm}^{-1}\text{ (s)}$  は二酸化イオウと結合するとそれぞれ  $735\text{ (m)}$ ,  $933\text{ (m)}$ ,  $1045\text{ (w)}$ ,  $1150\text{ (m)}$ ,  $1335\text{ cm}^{-1}\text{ (m)}$  に移る。文献によればアミンの  $1343\text{ cm}^{-1}$  は逆対称CN伸縮振動であると考えられている。ジメチルアニリン分子は  $C_2$  の対称性を持つと推定されるが、その場合  $C_2$  面に対して  $A'$ ,  $A'$ ,  $A''$  の3個のCN伸縮振動が考えられる。アミンの振動のうち何れがCN伸縮振動に属するか明らかではないが、トリメチルアミン、トリエチルアミンから推定すると  $1343$ ,  $1057$ ,  $945\text{ cm}^{-1}$  はCN伸縮振動に帰属されるジメチルアニリンおよびその  $\text{SO}_2$  分子化合物の遠赤外スペクトルはアミンには  $140\text{ (w)}$ ,  $255\text{ (vw)}$ ,  $300\text{ (w)}$ ,  $400\text{ (m)}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}\text{ (m)}$  の5個の吸収、分子化合物では  $100\text{ (m)}$ ,  $200\text{ (w)}$ ,  $283\text{ (m)}$ ,  $300\text{ (m)}$ ,  $349\text{ (m)}$ ,  $467\text{ cm}^{-1}\text{ (w)}$  の6個が測定された。対応する吸収帯をのぞくと最も低い  $100\text{ cm}^{-1}\text{ (w)}$  は電荷移動結合によるものと予想した。  $523\text{ (m)}$ ,  $1118\text{ (s)}$ ,  $1285\text{ cm}^{-1}\text{ (s)}$  はそれぞれOSO変角, SO対称, および逆対称伸縮振動である。ジエチルアニリン-二酸化イオウ分子化合物ではSO振動の変化はジメチルアニリンとあまり変わらず  $522$ ,  $1116$ ,  $1290\text{ cm}^{-1}$  がOSO変角, SO対称および逆対称伸縮振動であった。

## 第8章 アミン-二酸化イオウ分子化合物の特性振動の力の定数

前章まででのべた分子化合物の赤外, ラマンスペクトルのうち, 共通にあらわれるSO振動と電荷移動力によると考えられる振動とを, 簡単なXYZ<sub>2</sub>型のモデルを仮定して振動の計算をおこない, 力の定数を求めた。Xとしてアミン, YZ<sub>2</sub>としてSO<sub>2</sub>を考える。ポテンシャル関数は valence force field を用いたが, この場合, X-Y結合が弱いのでY原子の面外振動などは非常に低振動数となって測定されないと考えられるから, 除いて単純化し, また変位座標の交叉項の力の定数は数個を残して省略した。計算の初期値として用いた近似的な力の定数は, SO<sub>2</sub>をYZ<sub>2</sub>型と考えた力の定数, およびアミン-SO<sub>2</sub>をXY型と考えたN……S間の力の定数である。これを用いてXYZ<sub>2</sub>型として計算した結果が表1である。

分子化合物の結合が化学的に考えられる強いものから弱いものへ移るにしたがってN……S結合の力の定数  $K_1$  が  $0.649\text{ md}/\overset{\circ}{\text{Å}}$  から  $0.240\text{ md}/\overset{\circ}{\text{Å}}$  に変るとともに, SO結合の伸縮の力の定数  $K_2$  は  $8.176\text{ md}/\overset{\circ}{\text{Å}}$  から  $9.062\text{ md}/\overset{\circ}{\text{Å}}$  に変わり, OSOの変角の力の定数  $H_1/r_2^2$  は  $K_2$  の大きい程小さく,  $0.876\text{ md}/\overset{\circ}{\text{Å}}$  から  $0.797\text{ md}/\overset{\circ}{\text{Å}}$  にわたっている。NS単結合の力の定数は  $2.75\sim 2.2\text{ md}/\overset{\circ}{\text{Å}}$  と求められているがここに得られた力の定数はその約  $1/3\sim 1/9$  とかなり小さい。

表1 アミン-二酸化イオウ分子化合物の振動と力の定数 ( $\nu$ は  $\text{cm}^{-1}$ , 力の定数は  $\text{md}/\text{\AA}$ )

|                          | $\nu_{\text{obs}}$         | $\nu_{\text{cal}}$                 | $\nu_{\text{cal}}^*$ | $K_1$ | $K_2$ | $k$   | $H_1/r_2^2$ | $H_2/r_1 r_2$ |
|--------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------------|---------------|
| ジメチルアミン-SO <sub>2</sub>  | 206<br>555<br>1085<br>1210 | 206.0<br>555.0<br>1085.0<br>1210.0 | 131.9                | 0.649 | 8.176 | 0.324 | 0.876       | 0.0649        |
| トリメチルアミン-SO <sub>2</sub> | 186<br>547<br>1095<br>1230 | 186.0<br>547.0<br>1095.0<br>1230.0 | 142.4                | 0.652 | 8.402 | 0.288 | 0.836       | 0.0652        |
| トリエチルアミン-SO <sub>2</sub> | 128<br>537<br>1100<br>1250 | 128.0<br>537.0<br>1100.0<br>1250.0 | 106.5                | 0.387 | 8.603 | 0.209 | 0.833       | 0.0387        |
| ジメチルアニリン-SO <sub>2</sub> | 100<br>523<br>1118<br>1285 | 99.9<br>522.9<br>1118.0<br>1285.0  | 85.2                 | 0.250 | 9.009 | 0.134 | 0.799       | 0.0250        |
| ジエチルアニリン-SO <sub>2</sub> | 522<br>1120<br>1290        | 521.9<br>1119.9<br>1289.9          |                      | 0.240 | 9.062 | 0.117 | 0.797       | 0.0240        |
| 液体 SO <sub>2</sub>       | 520<br>1145<br>1338        |                                    |                      |       |       |       |             |               |

## 第9章 総 括

(1)一級アミンはSO<sub>2</sub>と反応してチオニルアミンとピロ亜硫酸塩に、(2)二級アミンは水素結合をもつ分子化合物に、(3)三級アミンは分子化合物をつくることが確認され、生成物の振動スペクトルの帰属がなされた。分子化合物では結合の強さに応じたSO振動のシフトがみられ、低振動数側に電荷移動結合によるラマン、赤外活性の振動が現われた。

## 論文審査結果の要旨

各種のアルカリアミンと二酸化イオウの反応生成物については従来殆ど研究が行なわれていない。この論文はその反応生成物については赤外およびラマンスペクトルを測定することによって分光学的に検討したもので、全体を9章にまとめている。

第1章序論、第2章装置および実験法を述べた後、第3章ではメチルアミンとSO<sub>2</sub>、第4章ではジメチルアミンとSO<sub>2</sub>、第5章ではトリメチルアミンとSO<sub>2</sub>、第6章ではトリエチルアミンとSO<sub>2</sub>、第7章ではN,N-ジメチルアニリンとSO<sub>2</sub>の反応生成物について赤外およびラマンスペクトルを測定し、振動の帰属を決定した。それを総括的に述べるなら、一級アミンとSO<sub>2</sub>は反応してテオールアミンとピロ亜硫酸塩になり、二級アミンは水素結合を含んだ分子化合物を作り、三級アミンも分子化合物を作ることが確認された。

一級アミンのメチルアミン、エチルアミンでは反応によってNH<sub>2</sub>基は脱水素置換をうけてNSO基となり、生じた水はSO<sub>2</sub>と反応してピロ亜硫酸塩となる。二級アミンの場合はよく冷却して反応させると副反応は殆ど起らず、大部分分子化合物になる。この分子化合物の赤外ラマンに関連し、メチルアミンの2,700~3,000 cm<sup>-1</sup> 付近のCH伸縮振動領域で今迄帰属がなされていなかった6個の吸収帯の帰属を今回決定できた。

二級および三級アミンの分子化合物のスペクトルを測定した結果、SO<sub>2</sub>と分子化合物を作るアミンの振動のうち最も大きくシフトするものはCN結合に関するものであった。またSO伸縮振動についても分子化合物の結合の強さに対応したシフトが見られ、これらは第8章における振動の計算結果からも説明、検討がなされた。また分子間の結合を構成する電荷移動性のNSの振動も観測することができた。

第8章で扱ったのは分子化合物を作る際最も大きく影響をうけるSO振縮振動、およびNSの電荷移動性結合の振動の計算と力の定数の算出を行なったもので、実験結果をよく説明できることが示された。

以上、畑の行なった研究は、従来報告のなかった数種のアミン類とSO<sub>2</sub>の反応生成物または分子化合物について、赤外およびラマンスペクトルの方面の検討から構造化学的な研究を行なったもので、この方面に興味のあり重要な貢献をなしたものと言えよう。

なお、審査員および其の他の化学担当教官の前で論文について発表せしめ質問に返答せしめた結果を総合的に判断して、畑哲雄提出の論文は博士学位論文として合格と認めた。