

[Spectrochim. Acta, 36A, 829 (1980)]

Vibrational Spectra of N-Methylmethanesulfonamide and Its C-and N-Deuterated Compounds

AKIHIRO NOGUCHI, KAZUHIKO HANAI, TAKACHIYO OKUDA

N-メチルメタンサルホンアミドおよびその重水素化合物の振動スペクトル

野口章公, 花井一彦, 奥田高千代

サルホンアミド類の振動スペクトルに関する研究の一環として本報では, N-メチルメタンサルホンアミド $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ (MMSA) およびその7種の重水素化合物 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NDCH}_3$, $\text{CD}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_3$, $\text{CD}_3\text{SO}_2\text{NDCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHCD}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NDCD}_3$, $\text{CD}_3\text{SO}_2\text{NHCD}_3$, $\text{CD}_3\text{SO}_2\text{NDCD}_3$ の赤外およびラマンスペクトルを同位体シフトおよび基準振動の計算により詳細に解析した。

SN 結合のまわりの conformation について知見を得るため液体 MMSA の赤外スペクトルを $+150\sim-30^\circ\text{C}$ の種々の温度で, また -30°C 以下に冷却して結晶化させて測定した。その結果スペクトルには大きな変化は観測されなかったので, MMSA は液体状態でただ1つの conformation で存在するものと思われる。最も可能性のある conformation としては, 基準振動の計算の結果およびいくつかのサルホンアミド類についての種々の研究報告を参考にすると, Fig.1 に示す conformation の内(A)($\text{R}_1=\text{H}$) が妥当と考えられる。

バンドの帰属は先ず同位体シフトにもとづいて行なったが, $1200\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトル変化は複雑で, 定性的な帰属は困難であった。そこでこの領域の, 特に重水素化合物のバンドは基準振動計算の結果にもとづいて帰属を行なった。振動計算に際して, conformation としては先ず(A)をとるものとして計算を進めた。modified Urey-Bradley force field を用いて, 最小2乗法により実測値をよく再現する力の定数を得た。位置エネルギー分布の計算結果から, 900 cm^{-1} 以下の振動は大きくカップリングし合った振動であること, C-重水素化合物では CD_3 グループと骨格の振動の間でカップリングが起きていることがわかった。計算は conformation (B)および(C)($\text{R}_1=\text{H}$) についても行なった。(B)は(A)と同じような計算値を与えるが, (C)は(A)あるいは(B)とはいくつかの振動においてかなり異なっており, SO_2 変角振動数 ($530\sim 450\text{ cm}^{-1}$) の違いは CSN および SNC 変角振動とのカップリングに起因することがわかった。このことは SO_2 変角振動吸収帯はスルホニル化合物の conformation の研究に有用であることを示唆する。

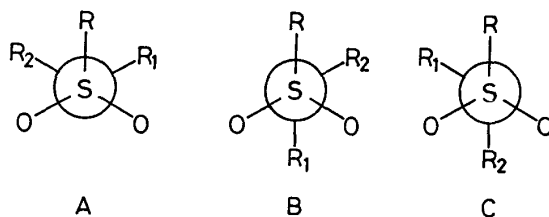


Fig. 1. Possible conformations about SN bond in $\text{RSO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$.