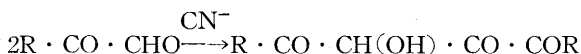


【 21 】

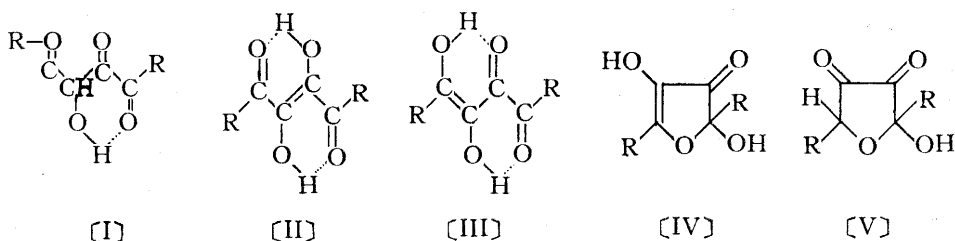
氏 名	宮 域 陽 みや き よう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 71 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 12 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Syntheses and Structures of Acetylformoin and its Related Compounds. Solvent Effects on a Tautomerism. (アセチルホルモインとその関連化合物の合成と構造：互変異性におよぼす溶媒効果) (主 査) 教 授 後 藤 良 造 教 授 国 近 三 吾 教 授 大 杉 治 郎
論文調査委員	

論 文 内 容 の 要 旨

ホルモインというのは、 $R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot COR$ のような示性式を有する一連の化合物であって、一般にグリオキサール誘導体、すなわち α -ケトアルデヒド $R \cdot CO \cdot CHO$ に、シアニオン CN^- を作用させてベンゾイン縮合と同様な縮合を行なわせると得られるものである。しかし、このホルモインの構造については、



今日まで明確にされずにきている。われわれがホルモインに対して想像できる構造式は、ケト・エノル互変異性および分子内環化によって下記の I～V の構造式である。



過去において、Blatt らはベンゾイルホルモインについて、その構造を検討しているがいずれもその方法は、ベンゾイルホルモインの溶液に、ある試薬を作用させて得られた生成物から、もとのベンゾイルホルモインの構造を推定している。しかし、溶液中でいくつかの平衡が考えられる化合物では、試薬が平衡成分の一つと選択的に反応する可能性があるから、得られた生成物からもとの化合物の構造を一方的に決定するのは危険である。

著者はアセチルホルモイン ($R=CH_3$)、イソブチリルホルモイン ($R=CH(CH_3)_2$)、ネオペンチルホルモイン ($R=C(CH_3)_3$) およびベンゾイルホルモイン ($R=C_6H_5$) を、それぞれ合成してそれらの構造

を、赤外線および紫外線吸収スペクトルを主体とする物理的方法や化学合成を中心とする化学的方法によって検討した結果、ホルモインの構造は、置換基Rと溶媒とに関係があることを見出した。その構造をまとめて示すと、表1のようであって、溶液の場合のみに限ると、つぎのように統一的な解釈ができる。すなわち、ベンゾイルホルモイン、ネオペントイルホルモインの場合には、溶媒の如何にかかわらず常に構造〔IV〕であるが、

表 1

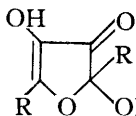
ホルモイン	置換基 R	固体状態	溶媒状態	
			A—型溶媒	B—型溶媒
アセチル	CH ₃	〔II〕	〔IV〕	〔II〕
イソブチリル	CH(CH ₃) ₂	〔IV〕	〔IV〕	〔II〕
ネオペントイル	C(CH ₃) ₃	〔IV〕	〔IV〕	〔IV〕
ベンゾイル	C ₆ H ₅	〔IV〕	〔IV〕	〔IV〕

A型溶媒……アルコール、エーテル … B型溶媒……クロロホルム、四塩化炭素

アセチルホルモインとイソブチリルホルモインとの場合には、互変異性を示し、A型溶媒中では構造〔IV〕、B型溶媒中では構造〔II〕がそれぞれ優先する。各ホルモインの赤外線および紫外線吸収スペクトルの結果をまとめると、つぎのようである。

- 1) 構造〔II〕の赤外線吸収は、幅の広い弱い OH 吸収と、ケトンとしては非常に低波数の 16.20cm⁻¹ 附近に C=O を示す。このような赤外線吸収スペクトルは、β—ジケトンのエノル型 C(OH)=C—C=O、いわゆる Conjugate chelation に特徴的なものである。
- 2) 構造〔II〕の紫外線吸収は、360mμ 附近にあらわれ、その吸収強度は約 15000 である。
- 3) 構造〔IV〕の赤外線吸収は、1700cm⁻¹ 附近に C=O 吸収を、1610cm⁻¹ 附近に C=C 吸収を示す、また OH 吸収は固体で 2 個、溶液では 1 個あらわれる。
- 4) 構造〔IV〕の紫外線吸収は、300mμ 附近にあらわれ、その吸収強度は約 7500 である。

結論的には、>O:→



のような、構造〔IV〕に対するA型溶媒の溶媒和の有

無が、この互変異性を支配する重要な因子と考えられる。したがって、アセチルホルモインとイソブチリルホルモインとの場合、溶媒和を考えなければ、実験結果から、構造〔II〕が構造〔IV〕よりも安定であると推定される。そのために、クロロホルムなどの溶媒和の小さいB型溶媒中では構造〔II〕が優先する。しかし、A型溶媒中では上記のような溶媒和によって、構造〔IV〕の方がより安定になると考えられる。ネオペントイルホルモインとベンゾイルホルモインとの場合、構造〔IV〕が構造〔II〕よりも安定であると推定される。そのためA型、B型いずれの溶媒中でも構造〔IV〕が優先すると考えられる。すなわち、上記のような溶媒和を形成することのできないB型溶媒中でも構造〔IV〕が優先する。しかし、アセチルホルモインとイソブチリルホルモインとの場合と異なり、B型溶媒中で急速に酸化されることは、上記の

ような溶媒和がないために、構造〔IV〕がA型溶媒中ほどには安定でないものと解釈される。

つぎに、ホルモインの構造とその溶解度との間に関係があることを明らかにした。いずれのホルモインもA型溶媒に対する溶解度は大きい。しかし、B型溶媒には、アセチルホルモインのみがよく溶けるのであって、他のホルモインは溶解度が著しく低い。この相違は、溶媒和エネルギー ΔH_s と固体状態における分子間の相互作用によって説明することができる。ベンゾイル、ネオペンチルおよびイソブチリルの各ホルモインは、テトラヒドロフラン（A型溶媒）溶液中でも固体状態でも構造〔IV〕をとる。しかし、その赤外線吸収スペクトルにおける固体状態の時とテトラヒドロフラン溶液の時との $C=O$ および $C=C$ 吸収帯の値の差から、構造〔IV〕の固体状態における分子間の相互作用が大きいことが推定できる。このことはその気化熱 ΔH_v が大きいことを意味する。他方アセチルホルモインは、固体状態でも、クロロホルム（B型溶媒）溶液中でも構造〔II〕をとる。その赤外線吸収スペクトルの $C=O$ 吸収帯の値から、構造〔II〕の固体状態における分子間の相互作用は、小さいことが推定できる。このことは、その気化熱 ΔH_v が小さいことを意味する。すでに述べてきたことから、ホルモインに対するA型溶媒の溶媒和エネルギー ΔH_s はB型溶媒のそれよりもかなり大きいことがうかがえる。そこで、B型溶媒に対する溶解度は、アセチルホルモインの場合、溶解和エネルギーは小さいにもかかわらず、気化熱も小さいので、結局大きくなるものと解釈できる。しかし、他のホルモインの場合には、溶媒和エネルギーが小さいうえに気化熱が大きいため、溶解度は小さくなるものと解釈できる。以上のことをまとめて示すと、表2のようである。

表 2

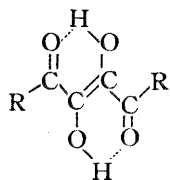
ホルモイン	構 造		気 化 熱 ΔH_v	溶 媒 和 エネルギー ΔH_s	溶 解 度 B型溶媒に おける
	固 体 状 体	B型溶媒中			
アセチル CH_3	〔II〕	〔II〕	小	小	大
イソブチリル $CH(CH_3)_2$	〔IV〕	〔II〕	大	小	小
ネオペンチル $C(CH_3)_3$	〔IV〕	〔IV〕	大	小	小
ベンゾイル C_6H_5	〔IV〕	〔IV〕	大	小	小

参考論文その1、2および3は、いずれも主論文の先駆をなすものであって、主論文において、その構造を検討したアセチルホルモン・イソブチリルホルモイン・ネオペンチルホルモインおよびベンゾイルホルモインを合成して、それぞれの化学反応性と赤外線および紫外線の各吸収スペクトルとを検索したものである。その4は、三桠白皮から得られるホロセルロース中に含まれているキシランの構造を決定したものであって、これが普通の木材に含まれているキシランとその構造を異にする事を明らかにしたものである。

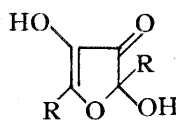
論文審査の結果の要旨

著者は主論文において、ホルモイン $R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot COR$ の一連の化合物の構造について今日まで不明瞭なままに放置されていた点を、赤外線および紫外線吸収スペクトルなどの物理的方法や化学

合成を主体とする化学的方法を巧みに駆使して、明確にし、さらにホルモイン類の互変異性に溶媒効果のあることを見出している。すなわち、ホルモインの構造に〔A〕、〔B〕の二つの型があって、これらが固体



〔A〕



〔B〕

R : CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, C₆H₅

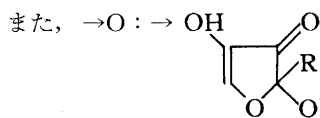
状態および溶液状態によって、表のような型をとることを確認している。

表

ホルモイン	置換基 R	固体状態	溶液状態	
			A型溶媒	B型溶媒
アセチル	CH ₃	〔A〕	〔B〕	〔A〕
イソブチリル	CH(CH ₃) ₂	〔B〕	〔B〕	〔A〕
ネオペンチル	C(CH ₃) ₃	〔B〕	〔B〕	〔B〕
ベンゾイル	C ₆ H ₅	〔B〕	〔B〕	〔B〕

A型溶媒……アルコール，エーテル

B型溶媒……クロロホルム，四塩化炭素



のような〔B〕に対するA型溶媒和の有無が、この種の互変異性を支配する重要な因子であると結論している。さらに、ホルモインの構造とその溶解度との間に興味のある関係のあることを発見している。

参考論文4編のうち3編は、いずれも主論文の先駆をなす重要な実験的研究であり、他の1編は、三桎白皮から得られるホロセルロース中に含まれているキシランの構造を決定したものであって、前3編とともに興味のあるものである。

要するに、著者宮城陽は有機構造化学の領域において不明瞭な点の多かったホルモイン一連の化合物の構造に対して、数多くの精細な合成と測定実験を行ない、これを見事に解決したのであって、この研究領域の開発に寄与するところが少なくない。有機化学における構造と合成との両面にわたって、すぐれた知識と研究能力とをもっていることが認めらる。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。