【141】

氏名（本籍）	佐藤力哉（岩手県）
学位の種類	理学博士
学位記番号	博乙第371号
学位授与年月日	昭和62年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	**Studies on Photosensitized Oxidation of Carbon–Nitirogen Double Bonds** **（炭素－窒素二重結合における光増感酸化の研究）**
主査	筑波大学教授　理学博士　安藤　亘
副査	筑波大学教授　理学博士　徳丸克巳
副査	筑波大学教授　工学博士　古川尚道
副査	筑波大学教授　理学博士　表　美守

論文の要旨

酸素分子を活性化して種々の有機反応に応用しようとするこころみは数多く知られている。特に光増感反応では，その増感剤の種類により求電子的な一重項酸素と求核的なスーパーオキシドアニオンラジカルが生成する。これら活性種の反応は，有機化合物はもちろん生物学の分野でも大変重要である。本論文は炭素－窒素二重結合を含む化合物に対して，活性な酸素種の特異な挙動について検討し，酸素と窒素原子の電子的相互作用を明らかにしている。

2－ピラゾリンはその低い酸化電位とその幅広い分光感度より，大変興味を持たれている。2－ピラゾリンの色素増感光酸素化反応は容易に脱水素反応し，ピラゾールを生成する。しかしながら酸化電位の低いピラゾリンは，これら酸化反応にまったく影響されない。即ち，酸化電位の低いピラゾリンは活性酸素を消光し，その速度は$10^9 M^{-1}S^{-1}$以上であり，拡散速度に近い。これらの事実はピラゾリンから活性酸素への電子移動がおきていることを示唆している。

アジン類の光酸素化反応は，生物発光機構の研究からも大変興味がある。アジン化合物の窒素原子は先きの反応にみられるような活性酸素との一電子移動によりラジカルカチオン及びスーパーオキシドアニオンラジカルを生成する。反応はこれら活性種の再結合を経て，カルボニルオキシドを生成し，一部ケトンになり，また別な反応過程としては分子内の環化によるオキシラン

の生成を経てラクトンを生成する。カルボニルオキシドの生成はアルデヒド，スルホキシドの存在により確認されている。またこれら中間体は活性酸素種と同じ反応性を示すトリアゾリンジオンとの反応でも明らかにされた。

アジン化合物の炭素原子をリン原子で置き変えたホスファジンの光酸素化反応も同様な生成物を与える。しかし，低温での光酸素化後，室温にもどすことにより強い化学発光が観測された。この反応を低温での^{31}Ｐ－ＮＭＲを用いて詳細に検討したところ，反応の初期にホスファー１，２－ジオキサー４，５－ジアジンが生成し，脱窒素によりホスファー１，２－ジオキセタンの生成が確認された。化学発光はこのジオキセタンの分解によるとみられる。アジン化合物が活性酸素種と〔２＋４〕反応し，環化過酸化物を生成したことは大変めずらしいことである。

審　査　の　要　旨

有機化合物の酸素酸化は大変重要であり，非常に多くの研究が有機化学はもとより，生物，医学の分野でみられる。一方，炭素－窒素二重結合を持つ化合物は今日，光導電性材料とし注目されており，また生体中では核酸物質として重要な役割をしている。しかしながら，これら二重結合の酸素酸化については研究例が少なくその詳細な機構はあまりわかっていない。

本論文は置換ピラゾリンの酸化反応の研究より，酸化電位の低い化合物では，窒素と活性酸素の間の強い相互作用によるスーパーオキシドの生成が示唆され，またその強い消光過程があることがみいだされた。更に，生成したラジカルカチオン及びアニオンラジカルの結合は活性なカルボニルオキシドを生成する。このカルボニルオキシドの生成は活性酸素分子より更に強力な酸化剤として働き，その生成は，注目すべきことである。また，化学発光の中間体と考えられていた１，２－ジオキセタンがホスファジンの光酸素化反応で得られたことは，今後の化学発光の研究に大きく貢献するものとして高く評価できる。

よって，著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。