

氏 名 (本 籍)	みやざき 宮 崎	はじめ 元 (大分県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士	
学 位 記 番 号	博 甲 第 191 号	
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 58 年 3 月 25 日	
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当	
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科 化 学 専 攻	
学 位 論 文 題 目	Studies of Carbonyl Oxides as on Oxenoid in the Photosensitized Oxygenation of Diazo Compounds (ジアゾ化合物の光増感酸素酸化反応におけるオキセノイドとしてのカルボニル オキシドの研究)	
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 大 饗 茂
副 査	筑波大学教授	理学博士 柿 澤 寛
副 査	筑波大学助教授	理学博士 手 塚 敬 裕

論 文 の 要 旨

1,3-双極子化合物の中でも、カルボニルオキシドは、高い反応性を示し、1,3-双極子付加反応と同時に種々の基質への酸素原子移動反応が期待される興味深い化合物である。またこの反応は、生体酸化のオキセノイドとしてのよいモデルとも考えられる。

本研究は、カルボニルオキシドの生成とその酸素原子移動反応について検討している。

第1章は、種々のジアゾ化合物の一重項酸素酸化によるカルボニルオキシドの生成について述べている。カルボニルオキシドは不安定中間体である為、アルコール中での反応により、ヒドロペルオキシド、エステル、カルボン酸の生成より確認している。ジアゾシクロヘキサノンからはC-C結合の開裂によるアジピン酸ジメチルが得られている。また2-ジアゾ-3-ブタノンの酸化反応からは無水酢酸が得られ、低温nmrからは、その前駆体ともいふべき、1,4-ジメチル-2,3,5-トリオキサビシクロ [2,1,0^{1,4}] ペンタンが得られている。この化合物は温度上昇と共に発光をともないながら分解する。

第2章は、カルボニルオキシドの酸素原子移動について述べてある。酸素酸化に安定なジフェニルスルフィド、ジメチルスルホキシド、フェニルトリメチルシリルケトンとの反応では効率よく酸素原子移動がおこり、相当する、スルホキシド、スルホン、エステル等が得られる。これら反応よ

り、カルボニルオキシドは、求核性、親電子性の両方の性質を有することが明らかにされた。

第3章は、 α -ケト酸の酸化的脱炭酸反応について論じている。 α -ケト酸は生体内である種のジオキシゲナーゼの補酵素として働き、脱炭酸反応をおこす。カルボニルオキシドのオキセノイドとしての役割は、 α -ケト酸との反応でみられ、ピリジン中で定量的に二酸化炭素と、カルボン酸が得られる。

第4章は、オルト-ジアゾキノン及びオルト-ベンゾキノンの一重項酸素酸化とカリウムパーオキシモノスルフェト（カロエート）酸化について述べている。

オルト-ジアゾキノンの酸化は、ケトカルボニルオキシドの生成が期待され、更にそれより得られるヒドロペルオキシドは、カテコールの酵素酸化反応を解明する上に大きな意義を有する。しかし、一重項酸素酸化では、環内のジエンがより高い反応性を有し、新物質としてのビスクロパーオキシドを得ている。この反応は生成するエンドパーオキシドの新しい転位反応として注目される。一方、カロエート酸化は、カテコールの酵素酸化と類似の環開裂反応がみられ、酵素反応での1つの可能な中間体を与えたものとして意義がある。即ち、カロエートはケトジオキシランを生成後、分子内転位により、環が開裂しているとみられる。

審 査 の 要 旨

カルボニルオキシドは古くから、オゾンとオレフィンの反応で生成する一次オゾニドの分解時に生成するもので、これら反応条件下では、くわしい研究がほとんどされていない。最近、大気のおゾン反応で、このカルボニルオキシドが特に注目されだし、この分野での研究が大きな意義を持つようになった。しかしながら、現在までそのカルボニルオキシドの容易な発生法がなく、その研究は非常に遅れていたといえる。今回、ジアゾ化合物の光酸化によりカルボニルオキシドを生成出来たことは、この分野での研究に大きな意味をもたらしたものといえる。更に、酸素原子の移動がカルボニルオキシドで起こることは、生体内でのオキセノイド反応を研究する上で高く評価できる。特にオキセノイド反応として、親電子性、求核性の両方を有することがカルボニルオキシドでみられたことの知見は重要である。そのほか、カテコールの酵素酸化と類似の反応がオルト-ベンゾキノンのカロエート酸化でみられたことは、酵素反応がケトジオキシラン類似の反応をしていることを意味しており、今後、この種の研究をする上に大きな意義があ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。