

氏名（本籍） 坂本 眞巳（茨城県）

学位の種類 理学博士

学位記番号 博乙第351号

学位授与年月日 昭和62年1月31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 **PHOTOCHEMISTRY OF NITROGEN-CONTAINING CARBONYL AND THIOCARBONYL COMPOUNDS**
(含窒素カルボニル及びチオカルボニル化合物の光化学反応)

主査 筑波大学教授 理学博士 表 美 守

副査 筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘

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 徳 丸 克 己

論 文 の 要 旨

本論文は、窒素原子を含むカルボニル化合物（ α -ケトアミド及び α -ケトイミド等）及びチオカルボニル化合物（チオイミド等）の光化学反応について述べたものである。

(1) アジリジン-2, 3-ジオンの生成, 三員環アミドである α -ラクタムは既知であるが, これにカルボニル基を導入したアジリジン-2, 3-ジオンは合成困難で未知であった。著者はマレインイミドのオゾン化物を固相, -196°C の条件で光照射することにより初めてアジリジン-2, 3-ジオンの生成と赤外吸収スペクトルによる確認に成功した。

(2) α -ケトアミドの光化学反応, α -ケトアミドは光照射により β -ラクタム（四員環）とオキサゾリジノン（五員環）を生成する。 β -ラクタムがペニシリンの部分構造であるところからこの反応はとくに興味を持たれるが, 詳細な反応機構は不明であった。著者は, 置換基効果, 溶媒効果, 強酸性溶液中の光照射生成物の低温核磁気共鳴, 紫外吸収スペクトル等により, この反応が単なるラジカル経由ではなく, 双極イオン経由で進むことを明かにした。

(3) α -ケトイミドの光化学反応, 近年, 環状イミドの光化学反応の研究例が見かけられるが, 鎖状イミドの例は殆どない。著者は種々の鎖状 α -ケトイミドの光化学反応を検討した結果, N

ーアルキル- α -ケトイミドの光照射により、薬理学上でも活性なアゼチジン-2, 4-ジオン(含窒素四員環)を好収率で得た。そしてこの反応が光によるアシル基の分子内1, 5-転位を伴う環化反応であることを明らかにした。また、類似の機構により、N-ホルミル- α -ケトアミドからは3位に水酸基を持つアゼチジン-2, 4-ジオンを、さらに、N-フェニルチオカルボニル- α -ケトアミドからは5位に硫黄原子を持つオキサゾリジン-2, 4-ジオンを得た。

(4) チオイミドの光化学反応、チオケトンにはケトンと類似の反応性を示すが、窒素を含むチオカルボニル化合物の光化学反応の例は殆どない。著者はチオイミドの β , γ , δ 位からの水素引抜反応, (2+2)付加反応を検討し、種々の複素環化合物を合成する方法を見出した。鎖状モノチオイミドからはメルカプト- β -ラクタムを、チオカルボニル基側をジチオカルバメイトにしたものからは常温でセファム誘導体を、高温で含硫黄二環性ラクタムを、N-チオアシル尿素及びN-チオアシルチオ尿素からはメルカプトイミダゾリジンを、N- α , β -不飽和カルボニルチオアミドからはチエタン環が縮合した形の新型 β -ラクタムを得た。

審 査 の 要 旨

従来カルボニル化合物の光化学反応は活発に研究されてきたが、含窒素カルボニル化合物は反応性に乏しく研究例が少ない。著者は適当な置換基と骨格を選ぶことにより、選択的に好収率で光化学的に含窒素複素環を合成する多くの新方法を確立した。本研究は新型複素環の合成や、薬理活性物質の合成上有用な方法を提供するもので、有機合成化学及び光化学の分野において貢献するところ大である。

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。