



Title	絹パラジウムによる脱炭酸及びアミノ基転移反応
Author(s)	藤井, 康男
Citation	大阪大学, 1960, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28245">https://hdl.handle.net/11094/28245</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 30 】

氏名・(本籍)	藤井 康男
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 87 号
学位授与の日付	昭和 35 年 3 月 22 日
学位授与の要件	理学研究科生物化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	絹パラジウムによる脱炭酸及びアミノ基転移反応
(主査)	(副査)
論文審査委員	教授 赤堀 四郎 教授 奥貫 一男 教授 金子 武夫

論文内容の要旨

絹パラジウム触媒は、一般的な還元触媒として、種々の興味ある性質を示すことがわかっている。このものは通常のパラジウム触媒にくらべ、活性が強くしかも空気中で安定であり、還元に際して基質に対し相当の特異性をあらわす。

一方その原料である絹パラジウム錯塩も、同様に特異な触媒作用をもつであろうという予想のもとに、実験を行ない。二、三の興味ある触媒作用を認めることが出来た。

(絹一パラジウムによるオキザロ酢酸の脱炭酸反応)  $37^\circ$ , pH 5.0 で絹パラジウム錯塩はオキザロ酢酸の脱炭酸を促進し、その活性は対応する量の各種の金属イオンや、有機触媒よりも強いことわかった。更に興味あることには、アムモニウムイオンの存在下に於ては、絹一パラジウム錯塩と、絹一パラジウム触媒(還元型)よりも、絹一パラジウム錯塩から  $\alpha$ -ニトロソジエチルアニリンで、溶出可能のパラジウムを除いたものが、いちじるしく活性化されることである。又この脱炭酸反応は生成物が焦性ブドウ酸であり、形式は  $\beta$ -脱炭酸であることが確められた。なお通常の  $\alpha$ -ケト酸( $\alpha$ -ケトグルタル酸、焦性ブドウ酸、フェニル焦性ブドウ酸)は、この触媒によって脱炭酸されることはない。

(絹一パラジウムによるフェルアラニンの脱炭酸及びアミノ基転移反応) フェニルアラニンとベンツアルデヒドの混合物を  $150^\circ \sim 260^\circ$  に加熱すると脱炭酸が起り、複雑な組成のアミン混合物が得られることが知られている。しかし筆者の実験に依って水溶液中に於ても、この反応が進行することがわかり、その場合、絹パラジウムが触媒として活性を有することが明かになった。無触媒の条件では、反応は pH の影響をあまり受けず、生成物はベンジルアミン、フェニルアミンを含む 4 種類を数えるが、触媒の存在下には、生成物はベンジルアミン、フェニルアミンの 2 種のみとなり、至適 pH が 4.0 に明瞭にあらわれることがわかった。しかもその際反応生成物中のベンジルアミンの割合はいちじるしく増加する。この事は絹パラジウムが酵素に似た特異性をもつことを示している。

(フェニル焦性ブドウ酸とベンジルアミンの間のアミノ基転移反応) 上記の反応でベンジルアミンが生

成する事実から、フェニル焦性ブドウ酸—ベンジルアミン間のアミノ基転移が、上の反応の逆反応として存在する可能性を考えることが出来る。筆者はアミン—ケト酸系でアミノ基転移反応を行ない。従来のモデル実験とは趣を異にしたベンジルアミン—フェニル焦性ブドウ酸間のアミノ基転移が起ることを見出した。この反応に於ては、金属イオンや絹パラジウムは全く影響を与えないことがわかった。

### 論文の審査結果の要旨

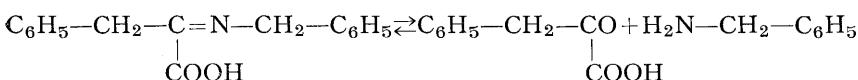
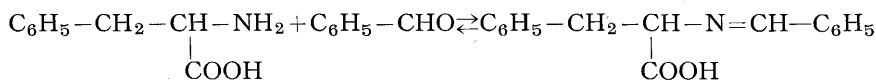
絹パラジウムが一般的な還元触媒として優秀な性能を有することは泉によって既に報告されているが、藤井君はその原料である絹パラジウム錯化合物が極めて興味ある触媒作用を有することを発見し、これについて詳しく研究したもので論文は次の三編から成っている。

1. 絹パラジウムによるオキザロ酢酸の脱炭酸作用
2. 絹パラジウムによるフェニルアラニンの脱炭酸反応
3. フェニル焦性ブドウ酸とベンジルアミン間のアミノ基転位反応

絹パラジウム錯化合物は  $37^{\circ}$  でオキザロ酢酸の脱炭酸反応を促進し、その活性は対応する量の各種の金属イオンや有機触媒よりも強力であることを認めた。またこの触媒作用は触媒担体が蛋白質である点と pH 5 に明瞭な至適水素イオン濃度を有する点で酵素作用によく似ているものと考え得る。またこの触媒作用はオキザロ酢酸の  $\beta$ -位を脱炭酸せしめることは生成物が焦性ブドウ酸のみであることによってたしかめられた。 $\alpha$ -ケト酸はこの触媒によっては脱炭酸されない。

第二編はアルデヒドの存在に於けるアミノ酸の脱炭酸反応に対する絹パラジウムの触媒作用に関するものである。フェニルアラニンとベンズアルデヒドの混合溶液を  $100^{\circ}$  に熱すると徐々に脱炭酸を起すが、この反応に対しても絹パラジウムは pH 4.0 附近に於て促進作用を示すことが認められた。反応生成物中のアミンは無触媒の場合はベンジルアミン及びフェニールエチルアミンのほか、2種の未知のアミンであるが、触媒の存在下に於ける反応生成物は上記2種のアミンのみであって、且つベンジルアミンの生成率が著しくなっている。この場合にも触媒作用の選択性と至適 pH を示す点に於て酵素との類似性が認められる。

第三編は第二編に述べた反応の機作を研究したものである。フェニルアラニンとベンズアルデヒドの反応によってベンジルアミンの生ずることは次の可逆反応が成立していることを示唆している。



そこでフェニル焦性ブドウ酸とベンジルアミンの混合溶液を  $100^{\circ}$  に於て反応せしめ、反応液を検べたところ、予想の如く約 10% のフェニルアラニンの生成していることを認めた。即ちここに非酵素的なアミノ基転位が行われたものである。但しこの場合には絹パラジウム並びに種々の金属イオンの影響は全く見られずまた脱炭酸も認められなかった。

上述の様に藤井君は絹パラジウム錯化合物を酵素模型と見做し得る様な触媒作用を発見し、且つその反応機作の一端を明らかにすると共に新しい型のアミノ基転位反応を見出したもので生物化学に寄与する所大である。したがってこの論文は理学博士の学位論文として充分の価値あるものと認める。