



Title	β 炭素上にヘテロ原子を有する脂肪族アミンの酸化反応
Author(s)	鎌田, 吉介
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33363
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	鎌 田 吉 介
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	第 6022 号
学位授与の日付	昭和 58 年 3 月 25 日
学位授与の要件	薬学研究科 薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	β 炭素上にヘテロ原子を有する脂肪族アミンの酸化反応
論文審査委員	(主査) 教授 枝井雅一郎 (副査) 教授 岩田 宙造 教授 北川 勲 教授 田村 恭光

論文内容の要旨

脂肪族アミンの陽極酸化に関しては、多くの研究がなされ酸化反応機構が明らかにされている。しかし β 位にヘテロ原子を有するアミンの化学的酸化に関しては、(α) C- (β) C 結合開裂した生成物を与える事が報告されている以外には、詳細な研究はなされていない。

そこで著者は、以下に述べる様な 5 つのグループのアミン類について陽極酸化 (1 部 ClO_2 による酸化) を行い、 β 位のヘテロ原子の種類並びに置換基、又 α 位の置換基がそれらのアミン類の酸化の難易、酸化的結合開裂に及ぼす影響を検討し、反応機構を明らかにした。

本論

第 1 章では、 α 位、 β 位に種々の置換基を有する β -アルカノールアミン (1) を合成し陽極酸化を行い、その反応機構を明らかにしようとした。pH 10 の炭酸緩衝溶液中グラッシャーカーボンを陽極としてサイクリックボルタンメトリー (C. V.) を行った。酸化第 1 波電位 (E_{p1}) は、フェニル基、水酸基の存在で低くなった。又、通常のアミンと同様 1 級 > 2 級 > 3 級の順で低くなった。水酸基の水素をメチル基に代えても電位変化は小さかったが、電子吸引性のアセチル基は、電位を高くした。

定電位電解 (C. P. E.) は、C. V. と同条件 E_{p1} 付近で行った。生成物の相対量を定量した結果、通常のアミンでみられる C-N 結合の開裂のほかに、(α) C- (β) C 結合の開裂が起こり、両方の開裂の相対的な量は、何級のアミノ基であるかには関係ない事がわかった。又、 α 位、 β 位の置換基を代えると (α) C- (β) C 結合開裂が $\text{H} < -\text{C}_2\text{H}_5 < -\text{CH}_3 < -(\text{CH}_3)_2 < -\text{C}_6\text{H}_5$ の順に増加する事、 α 位又は β 位に少なくとも 1 つのフェニル基があると (α) C- (β) C 結合開裂

が主反応となる事がわかった。

いくつかのアミンについて、立体異性体間に酸化に対する挙動の違いが認められるか否かを検討した。

その結果 E_{p1} にはほとんど差異はなく、又、C.P.E. の結果も、最終生成物の相対量に本質的な差を与えない事を示した。

従来アミンの酸化的脱アルキルにおいてプロトンだけが、e-c-e過程での1電子移行後の陽電荷を運び去るものと考えられてきたが、今回の結果は、オキシカルボカチオンも同様の働きをする事を示している。又このオキシカルボカチオンの安定性は、酸化電位にも大きく影響している事も明らかである。

第2章では、 β 炭素上に $-OCH_2-$ 基を持つ数種の β -アルカノールアミン(2)の酸化について、第1章の β -アルカノールアミンとの間に異なる挙動を示すか否かの検討を行った。pH10でのC.V.の結果は、炭素上の置換基の効果が第1章の場合より小さくなつた事を示した。

E_{p1} 付近でのC.P.E.では、電極表面上への吸着によって電解が妨害されたため、陽極酸化は断念した。そこでアミンにおいて陽極酸化と同様の結果を与えると報告されている ClO_2 を用いpH 10で酸化を行つた。 $-OCH_2-$ 基が β 位にあるなしにかかわらず β 炭素上に直接フェニル基を置換したアミンを除いて (α)C-(β)C結合開裂の相対量が陽極酸化の場合よりも少なく、つまりC-N結合開裂が多く起つた事を示した。C.P.E.時の電極表面上への吸着の原因となる物としては、C-N結合開裂により一旦生じたアルデヒドの一部が酸化された樹脂状の生成物が考えられる。

第3章では、 β 位に窒素原子を有する種々のエチレンジアミン(3)の酸化に対する挙動を検討した。pH 10でのC.V.の結果は、 β -アルカノールアミンに比べ約30~300mV低くなり、一方のアミンを3級に固定し、他方を1級、2級、3級と変化させると電位が低くなる事を示した。又、 β -アルカノールアミンの場合以上に3級アミンの場合は、 α 位の置換基の立体的な影響を受ける事を示した。

C.P.E.の結果は、対応する β -アルカノールアミンの結果と同様に α 位の置換基が $H < CH_3 < C_6H_5$ と代わるにしたがい (α)C-(β)C結合の開裂が増加する事、 β -アルカノールアミンと異なる点は、(α)C-(β)C結合開裂には、必ずC-N結合開裂が伴つ事を示した。

第4章で、アシルカチオンにも反応中心から陽電荷を伴つて脱離する効果がある事を期待して α -ケトアミン(4)について検討したが、このものは緩衝溶液中で搅拌するだけで徐々に分解してしまい、陽極酸化による生成物と区別が困難なため、陽極酸化は断念した。

C.V.の時間内では分解が無視できると見なされるので、pH 10でC.V.のみを測定した。 E_{p1} は、 β -アルカノールアミンに比べ高くなり、隣接するカルボニル基の影響を明らかに示している。

第5章では、メチルアミノ基を持つ α -アミノ酸(5)を合成して、酸化に対する挙動を検討した。pH 10でのC.V.の結果は、 α 炭素上の置換基による電位の差は認められない事を示した。

これらのアミノ酸は、pKa値から考えるとpH 10ではカルボキシル基は、解離型をとっていると見なせるが、アミンがそれぞれ1級、2級、3級の場合、通常のアミンでみられるE_αとはどんと変わらない値であり、β炭素上の水酸基も酸化電位に影響を及ぼさなかった。

C. P. E. の結果は、β位に水酸基を持たないアミノ酸の場合、α位の置換基が $H < CH_3 < C_6H_5$ の順に脱炭酸を伴うC-N結合開裂の脱メチルに対する割合が増える事、β位に水酸基を持つアミノ酸の場合、β位の置換基によらずC-N結合開裂が主反応となっており、(α) C-(β) C結合開裂は、10%程度しか起らない事を示した。

結論

1. β-アルカノールアミンの陽極酸化を行い(α) C-(β) C及びC-N結合開裂に及ぼす水酸基及びα位、β位の置換基の効果を明らかにした。
2. β-アルカノールアミンの陽極酸化とClO₂酸化に対する挙動の違いを明らかにした。又、ClO₂酸化に対するβ-アルカノールアミンとβ炭素上に-OCH₂-基を持つβ-アルカノールアミンとの挙動の違いを考察した。
3. エチレンジアミン誘導体を用い、β位のアミノ基がアミンの陽極酸化反応に及ぼす影響を明らかにした。
4. α-アミノ酸の陽極酸化を行い、カルボキシル基、β位の水酸基及びアルキル基の結合開裂に及ぼす影響を考察した。

論文の審査結果の要旨

本論文は、脂肪族アミンの酸化反応の研究の一環として、β炭素上にヘテロ原子を有する各種のアミンについて電気化学的酸化、およびClO₂酸化を行い、各種生成物の定量的な検討をもとにして、α炭素、β炭素上の置換基による酸化の難易、酸化的開裂反応に及ぼすこれらの影響について詳細な検討を行い、反応機構について明らかにしたものである。以上の成果は学位請求論文として価値あるものと認められる。