The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	遷移金属触媒によるアミノ化合物の酸化に関する研究
Author(s)	三井, 均
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33903
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【2】

氏名・（本籍）	三井均（みつい ひとし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 6172 号
学位授与の日付	昭和58年9月17日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**遷移金属触媒によるアミノ化合物の酸化に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教授 村橋 俊一 （副査） 教授 中崎 昌雄 教授 寺西士一郎

論文内容の要旨

本論文は遷移金属触媒によるアミノ化合物の新しい酸化反応の開発，更に生体でのアミン酸化酵素によるアミンの代謝過程のシミュレーションを主眼に研究した結果をまとめたものである。

遷移金属触媒によるアミノ化合物の酸化は，生体でのアミンの代謝との関連から興味深い。生体でのアミン代謝はデヒドロゲナーゼによる脱水素過程とノフビン酵素による酸素化過程から成り，前者の過程はパラジウム触媒によるアミンのアルキル基交換反応や第3アミンの加水分解反応により既にシミュレートされている。一方，後者では，第2アミンがN, N−2置換ヒドロキシルアミン，更にニトロンへと変換されることは既知であるが，この酸化過程を遷移金属触媒を用いてシミュレートすることは重要な意義を持つ。

本論文では，アミンの酸化的代謝過程を金属触媒を用いてシミュレートする目的で遷移金属触媒によるN,N−2置換ヒドロキシルアミンの酸化，更に遷移金属錯体存在下，過酸化物による第2アミンの酸化について検討している。まずN,N−2置換ヒドロキシルアミンと遷移金属触媒の反応について検討した結果，有用な合成中間体であるニトロンが高収率で得られる反応を見い出している。種々の金属触媒のうち，パラジウム−黒が最も高い触媒活性を示した。本反応は種々のN,N−2置換ヒドロキシルアミンに対し一般的に進行し，脱水素過程を伴う新しいニトロンの合成法を提供する。更に，環状ヒドロキシルアミンとパラジウム−黒の反応をアルケンの共存下で行なうとニトロンを単離することなく，天然物の前駆体として重要な1,3−双極子付加物が得られることを見い出している。更にこの付加反応が位置選択的，立体選択的に進行することを明らかにしている。上記のパラジウム−黒を用いた脱水素反応の原理をN−1置換ヒドロキシルアミンに適用した結果，同様な脱水素過程を伴うアゾキシ化合物の新

しい合成法を見い出している。一方，遷移金属錯体存在下，過酸化物による第２アミンの酸化について検討したところ，タングステン酸ナトリウム－過酸化水素系において収率良く，ニトロンが得られることを見い出している。本反応は第２アミンから１段階でニトロンが得られることに特徴があり，ニトロンの有効な新規合成法を提供する。更に本酸化反応をアルケンの共存下で行なうと1,3－双極子付加物が第２アミンから１段階で得られることも明らかにしている。以上のように生体でのN，N－２置換ヒドロキシルアミンからニトロンへの代謝，更に第２アミンからニトロンへの代謝過程を遷移金属触媒を用いてシミュレートできることを明らかにすると共に新しい触媒反応による非常に有効なニトロン合成法を確立している。

論文の審査結果の要旨

本研究は，生体におけるアミンの代謝過程の一つであるアミンのN－オキシ化反応を，遷移金属触媒反応により，シミュレートすることを目的としたものである。第２アミンはフラビン酵素により，ヒドロキシルアミンを経て，ニトロンに酸化される。著者はまず，ヒドロキシルアミンからニトロンへの酸化過程に対応する反応として，N，N－２置換ヒドロキシルアミンとパラジウム触媒との反応により，1,3－双極子で，重要な合成中間体であるニトロンを合成する新しい反応を見い出している。特に，環状ヒドロキシルアミンの酸化をアルケンの存在下で行い，アルカロイド等の含窒素天然物中間体を選択的に合成できることを示している。次に，著者はタングステン酸ナトリウムを触媒として，第２アミンを過酸化水素水で酸化してニトロンを一段階で合成する方法を見い出している。この新手法はニトロン合成法の中で最も簡単で，従来の水銀法にかわるものであり，アルカロイド，β－ラクタム等の天然物の合成中間体を容易に，大量に与える。著者はこの方法を用いてカナディン等を合成し，その有用性を示している。

これらの結果は有機合成化学，有機金属化学に寄与する所が大であり，学位論文として価値あるものと認める。