

アミン類の分解反応に関する研究

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2017-10-05
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者:
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/33290

アミン類の分解反応に関する研究

宮城 陽

動物の臓器が腐敗すると強烈な臭気を放つが、これは動物組織中のアミン類の分解産物によるものである。家庭の厨房・飲食店・食品産業等から排出される動物組織に由来する廃棄物の大半は埋立処理されている。それらの腐敗による種々の分解産物はやがて雨水とともに流出して環境を変質させている。しかしそれら廃棄物中のアミン類の分解の経路や機構は分かっていない。当研究では代表的なアミンである *N,N*-dimethylaniline 類の分解反応について検討することとし、先ず動植物組織中に広く存在する *p*-benzoquinone の類縁体である *p*-benzoquinone diimine 類との反応について検討した。その結果 *p*-benzoquinone diimine 類の中では *N,N'*-bis-ethoxycarbonyl-*p*-benzoquinone diimine (1) が *N,N*-dimethylaniline 類 (2) と特異的に反応することが分かった。即ち、光反応および暗反応いずれに於ても、1 は容易に 2 と反応して付加体 (3) を高収率で与えることが分かった。

1. 光反応 1 のベンゼン溶液 (濃度 0.05-0.1 mol/l) をその 2 倍量の 2 の存在下 300W 高圧水銀灯で光照射すると付加体 (3) が得られた。2 の置換基を変えた場合の 3 の収率をまとめると表 1 のようになる。

2. 暗反応 上記溶液を暗所に 10 日程放置すると、付加体 (3) が生成した。しかし、溶液に微量の酸を加えることによりこの暗反応は著しく促進された。種々の 2 を用いた場合の 3 の収率は表 1 の通りである。次いで酸の加速効果を調べる為に、微量の酸を含む 1 と 2 の溶液 (C_6D_6, CD_3CN) の NMR を測定し、付加体 3 のメチレンプロトン $N-CH_2-N$ の NMR シグナル ($\delta = 5.2, s$) の積分強度の時間変化から、初期速度を求め、これを酸濃度に対しプロットして、その曲線の勾配、即ち比速度を求めた。 ($[1] = 0.08, [2] = 0.4 \text{ mol/l}; 30^\circ C$)。

i) 酸および溶媒の影響。酸と溶媒の種類を変えて、1 と 2c の反応の比速度を求めたところ表-2 ようになった。

酸の効果: $PhCO_2H > AcOH > Ac_2O > (CH_2CO)_2O > (CH_2CO)_2NH$

溶媒の効果: $CD_3CN > C_6D_6$ 。

ii) 2 の置換基の影響。 ($PhCO_2H/C_6D_6$) 中での、1 と 2a-k の反応の比速度を求めたところ、表-3 のようになった。比速度は、電子供与性置換基の場合には大きく、電子吸引性置換基の場合には小さいことが分かった。

3. 以上のこと、およびこの反応が *N*-メチル基でのみおこり、*N*-エチル基ではおこらないことから、その反応の機構に就いて考察した。

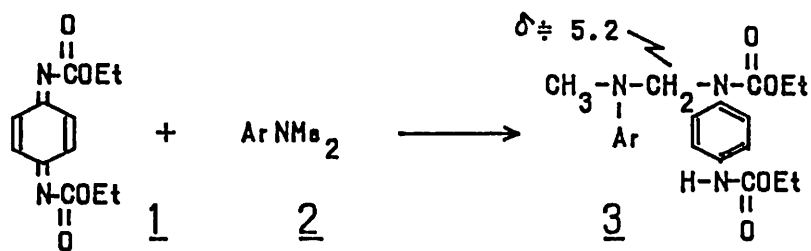
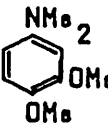
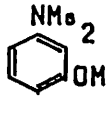
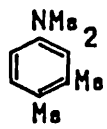
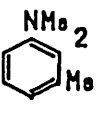
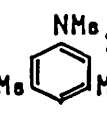
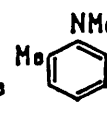


Table 1. ($v_{\text{int}}/[\text{acid}]/\text{min.}$): reaction of 1 with 2a at 30°

acid solv	PhCO ₂ H	AcOH	Ac ₂ O	(CH ₂ CO) ₂ O	(CH ₂ CO) ₂ NH
C ₆ D ₆	0.6	0.1	0.1	—	—
CD ₃ CN	3	0.2	0.3	0.03	0.0003

Table 2. ($v_{\text{int}}/[\text{acid}]/\text{min.}$): reason. of 1 with 2 in C₆D₆ at 30°C: acid = PhCO₂H

$\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$					
$\frac{2}{X}$	$\frac{a}{\text{OMe}}$	$\frac{b}{\text{Cl}}$	$\frac{c}{\text{Me}}$	$\frac{d}{\text{H}}$	$\frac{e}{\text{CHO}}$
	6	0.8	0.6	0.2	0.002
					
<u>2f</u>	<u>2g</u>	<u>2h</u>	<u>2i</u>	<u>2j</u>	<u>2k</u>
8	0.2	1	0.8	0.5	0.01

