

氏 名	たかのとしゆき 高野俊幸
学位の種類	農学博士
学位記番号	農博第621号
学位授与の日付	平成2年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	農学研究科林産工学専攻
学位論文題目	SYNTHESIS OF CELLO-OLIGOSACCHARIDES — INFLUENCE OF SUBSTITUENT GROUPS ON STREO-SELECTIVE GLYCOSYLATION REACTION — (セロオリゴ糖の合成—立体規則的グリコシル化反応に及ぼす置換基の影響—)
論文調査委員	(主査) 教授 村上浩二 教授 越島哲夫 教授 樋口隆昌

論 文 内 容 の 要 旨

セロオリゴ糖の合成はD-グルコースの1位と4位を逐次 β -グリコシド結合で連結すれば完成するが、これには結合位置と結合様式の規制を達成することが必須である。著者らは、セロオリゴ糖を最少の反応段数で合成するための出発物質として、3種の保護基(R, X, Y基)をもつグルコース誘導体を用いるのが合理的であることを示した。ここで、R基(グルコースの2, 3, 6位)は永続的保護基、XとY基(1と4位)は一時的保護基であり、永続的保護基は結合位置の規制を目的とし、一時的保護基はグリコシル化の直前にそれぞれ除去してグリコンとアグリコンを与えるためのものである。

本論文は、セロオリゴ糖の合成に適した出発物質の検索を目的に、上記出発物質における保護基の組合せの異なる一連のグルコース誘導体の合成とそれらのイミデート法によるグリコシル化反応について研究した結果を3章に取りまとめたものである。

第1章ではR基としてアシル基を用いた場合の出発物質の合成とそのグリコシル化について述べている。まず、アシル基としてアセチル基とベンゾイル基を選び、各合成段階における試薬-触媒-溶媒の組合せを反応機構に基づいて検討することにより、2,3,6-トリ-O-アシルグルコース誘導体をそれぞれ高収率で得ることに成功した。次いで、アセチルおよびベンゾイル誘導体からそれぞれアグリコンを調製し、イミデート法によるグリコシル化を試みた。その結果、グリコシドの収率および α 体と β 体の比率がアグリコンの保護基の種類によって著しく異なることを見いだした。

第2章では、前章での結果を受けて、グリコシル化反応に対するアグリコンの置換基の影響について述べている。まず、保護基としてアシル基とアルキル基それぞれ4種を選び、それらを組合せたR基をもつ一連のグルコース誘導体を合成した。次いで、それらと2,3,6-トリ-O-ベンジルグルコース誘導体からの α -イミデートとの間のグリコシル化反応について検討を加えた。その結果、グリコシル化反応における立体規則性はアグリコンの3位の置換基の種類によって定まり、この置換基がアルキル基である場合、

β -グリコシドのみが比較的高収率で生成すること、さらにアルキル基のうち、ベンジル基が最も高い収率を与えることを明らかにした。なお、著者はこの理由として、ベンジル基の芳香環の π コンプレックス形成効果がI効果に加わることをあげている。

第3章では、グリコン、 α -イミデートの精製を容易にする目的で、その安定性と反応性に及ぼす置換基の影響について検討を加えている。すなわち、2, 4, 6位の保護基として各種の置換基の組合せをもつグルコース誘導体の α -イミデートを合成し、さらにそれらのシリカゲル上における安定性とグリコシル化における反応性を調べた。その結果、R基として電子求引性であるアシル基を用いると、グリコシドの収率は若干低下するものの α -イミデートは安定化し、その精製が容易になること、またY基(α -イミデートの4位の置換基)として

-メトキシベンジル基のような電子供与性の置換基を用いると、 β -グリコシドの収率が改善できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

セロオリゴ糖はセルロースの研究における理想的モデルであり、この意味で非常に重要な化合物であるが、その調製は極めて困難である。

本論文は、D-グルコースの2, 3, 6位に永続的保護基、1と4位に一時的保護基を導入した誘導体を出発物質に選べば、最少の反応段数でセロオリゴ糖が合成できると考え、その出発物質の合成法およびイミデート法によるグリコシル化に対する種類の異なる保護基の影響について研究し、重要な新知見を得たものである。

内容のうち、とくに高く評価できる点は次のとおりである。

1. 保護基の要件をみだす置換基の種類とその組合せは多く、したがってセロオリゴ糖合成の出発物質として可能性のあるグルコース誘導体の数も多いが、著者はこれら一連の誘導体の合成法と各保護基の除去法を確立している。

2. 置換基の種類とその組合せの異なる一連のグルコース誘導体を合成し、イミデート法によるグリコシル化反応について検討し、この反応における立体規則性がアグリコンの3位の置換基の種類によって定まること、さらにこの置換基がアルキル基、とくにベンジル基であるとき、 β -グリコシドのみが高収率で得られることを見だし、その理由を明らかにしている。この知見はグリコシル化反応に際して保護基の機能を活用することの重要性を示唆するものである。

3. 出発物質の2と6位にアシル基を導入すると、その α -イミデートが安定になり、精製が可能になることを見いだしている。この知見は従来困難であった合流型合成法によるセロオリゴ糖の合成に端緒を開くものである。

以上のように、本論文は、グルコース誘導体の合成法とそのイミデート法によるグリコシル化反応について、幾多の貴重な知見を得たものであり、糖化学はもとより、木材成分化学、木材化学並びに樹木生化学の進歩に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成2年2月16日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、農学博士の学位を授

与される学力が十分あるものと認めた。