

氏名	柏村直樹
	かしむらなおき
学位の種類	農学博士
学位記番号	農博第80号
学位授与の日付	昭和42年7月24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	農学研究科農芸化学専攻
学位論文題目	<b>A NOVEL PROCEDURE FOR THE OXIDATION OF SUGARS</b>

(糖類の一新酸化法)

論文調査委員	(主査) 教授 小野寺幸之進	教授 中島 稔	教授 三井哲夫
--------	-------------------	---------	---------

## 論文内容の要旨

糖類の酸化反応は有機化学、生物化学、農芸化学などで古くから基礎および応用分野の研究が行なわれてきたが、近年、抗生物質の成分として aldose が発見され、また代謝産物としても天然界に存在することがわかり、糖の酸化生成物としてのこの物質の合成法や反応をめぐって新たな意義と問題が提起されてきている。

本論文はアルコールの一新酸化法を開発してこれを詳細に検討し、さらに糖類の酸化に応用して aldose の新しい合成法としての用途を検討した研究を論述したものである。

## (1) 五酸化リンによる縮合反応と酸化反応

二糖類合成の脱水縮合剤として用いられていた五酸化リンを新たにヌクレオシドの合成に応用して新方法を確立した。この研究途上、著者は五酸化リン ( $P_4O_{10}$ ) がジメチルスルホキシド (DMSO) の酸化反応を著しく促進し、アルコール性水酸基が室温ですみやかにケトン、アルデヒドなどに酸化されることを知り、その反応条件を設定した。

(2) DMSO- $P_4O_{10}$  の酸化的性質の検討

この酸化反応が従来の酸化剤による反応と異なる点は  $P_4O_{10}$  がスルホキシドを活性化することによって、フェノール、カルボン酸などは本酸化剤と反応して新しい型の有機反応が進行する。この酸化反応系を糖類に適用すると、糖化学で用いられる保護基は普通の場合、本酸化剤に安定であるので、有効な糖類の酸化法となる。しかし遊離糖の場合には縮重合が主反応となる。

## (3) Aldose の合成

DMSO- $P_4O_{10}$  を aldose の合成に用いるため孤立水酸基をもつ種類の糖誘導体を合成し、反応条件、アミノ糖の酸化、ピラノースおよびフラノースの反応性の比較、あるいは立体諸因子の系統的な検討を行なった。その結果によると、本酸化剤はこれまで酸化が困難であった 1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-aldofuranose を容易に酸化する。また通常の孤立二級水酸基は異性化や炭素結合の開裂などを伴わずに

好収量で酸化される。さらに酸化の条件として微酸性室温で充分であり、試薬自体は安価で容易に調製できるという利点をもつ。溶媒としては糖類に対して高い溶解度をもつ DMSO および DMF が使用できる。ついで、こうして得られた aldulosose を用いてアミノ化反応や還元反応の生成物を種々調製している。

以上の反応により生物化学上有用な aldulosose が簡単に合成され、また従来調製が困難であった D-ribose や D-allose (誘導体) が容易に得られるようになり、さらにアミノ糖や分鎖糖など生化学的に重要な糖類の合成法の簡易化が可能となった。

### 論文審査の結果の要旨

Aldulosose は糖類の酸化生成物として特異な位置を占め、それ自体が抗生物質の成分であるとともに、D-ribose, D-allose, アミノ糖, あるいは分鎖糖など生化学的に重要な糖の合成の出発物質として大切である。糖類の特定の水酸基を酸化することは、アルコールおよび関連物質を酸化する方法の応用として行なわれてきたが、収量あるいは酸化剤の価格などの点で満足すべき方法がなかった。

著者は DMSO (あるいは DMF) 中、 $P_4O_{10}$  を脱水縮合剤としてヌクレオシドを合成する方法を検討しているとき、DMSO- $P_4O_{10}$  が酸化剤としてすぐれた効力をもつことを発見した。そこでこの反応系について酸化剤としての諸性質を検討して、その利点を明らかにするとともに、糖の酸化剤としての反応を系統的に追及し、糖類の一新酸化法として有効であることを明らかにした。

この新しい酸化法によって aldulosose が容易に合成されることを示し、この物質を経て D-ribose, D-allose (誘導体) を合成するとともにアミノ糖や還元生成物をつくっている。

このように本論文は糖類の酸化法として有効な一新方法を開発した研究で、生物化学ばかりでなく広く農芸化学の分野に貢献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。