

氏 名	上 野 民 夫 うえ の たみ お
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 81 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	アミノ糖誘導体の合成および分析に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 中 島 稔 教 授 小 野 寺 幸 之 進 教 授 三 井 哲 夫

論 文 内 容 の 要 旨

カナマイシンやカスガマイシンなどの含糖抗生物質には、いろいろなアミノ糖とサイクリトール類とが α 配糖体結合したものが数多く存在している。これら抗生物質の化学構造と生理作用との関係を解明するために、現在その合成研究が活発に行なわれているが、その構成成分であるアミノ糖および類縁化合物の分析に関する研究は少なく、また α 配糖体の系統的な合成法はまだ確立されていない。

本論文はこの二つの問題点を解決するために行なったアミノ糖のガスクロマトグラフ法による新分析法と、糖類のベンジル誘導体を用いての α 配糖体の合成に関する研究結果を論述したものである。

(1) 糖類のトリフルオロアセチル (TFA) 誘導体のガスクロマトグラフ法による分析

糖類は従来メチル、アセチルおよびトリメチルシリル誘導体に導きガスクロマトグラフ法で分析されているが、これらの方法をアミノ糖に適用した場合には、反応条件や分析温度などの点で満足すべき結果が得られない。このような難点を解決して新しい分析法を開発するために、アミノ糖の TFA 化およびそのガスクロマトグラフ法による分離について研究した。その結果、ホルムアミドを溶媒としてトリフルオロ酢酸無水物とトリフルオロ酢酸ナトリウムで TFA 化した場合には、非常に短時間で反応が完了し、しかもこのようにして合成した TFA 誘導体が適当な揮発性を有し、比較的低温でも良好に分離されることを認めた。さらにこの新分析法はアミノ糖にかぎらず、単糖類、二糖類およびサイクリトール類の一般的な分析法としても広い実用性を有することを実証した。

(2) 糖類のベンジル誘導体による α 配糖体の合成

これまで報告されたようにアセトハロゲノグルコースを用いて Königs-Knorr 反応により配糖体を合成した場合には、 C_2 のアセチル基の隣接効果のために主として β 配糖体が生成するので、このような隣接効果の少ないベンジル基に着目して、ベンジルハロゲノグルコースとアミノサイクリトールの誘導体である N-カルボベンゾキシ-トランス-2-アミノシクロヘキサノールとの Königs-Knorr 反応について検討した。その結果予想通り比較的好収率で α 配糖体が生成することを確認したので、さらにカナマイ

シンの構成成分である 6-デオキシ-6-アミノ-D-グルコースについてその α 配糖体の合成を試みた。すなわち、まず 6-デオキシ-6-アセタミド-2,3,4-トリ-O-ベンジル-D-グルコピラノシルクロリドを合成し、このものと上記のアグリコンとを同様に反応させたところ、やはり α 配糖体が生成することを認めた。この結果、糖のベンジルハロゲン誘導体を用いることが、 α 配糖体合成の有用な一手段であることを実証した。

論文審査の結果の要旨

アミノ糖は天然界に広く分布し、また近年は重要な含糖抗生物質の構成成分であることが見出され、その特異な生理活性が注目されている物質群である。しかしこれまでアミノ糖とその誘導体の分析法に関する研究は少なく、またアミノ糖の配糖体の合成についての系統的な研究もあまりなされていない。

著者はまずその分析法の開発を試み、これまでに報告された糖のガスクロマトグラフ法による分析法を検討したが、いずれもアミノ糖の分析には適しないことが判った。そこでアミノ糖をトリフルオロアセチル誘導体に導き、ガスクロマトグラフ法で分析したところ、低温でもうまく分離されることをみつけた。さらにこの方法を単糖類、二糖類およびサイクリトール類に応用したところ、これらの糖類の分析法としても、いままでの方法より優れていることを実証した。

ついでアミノ糖の α 配糖体の系統的な合成研究を行なうため、まず糖の置換基の影響について検討し、隣接効果の少ないベンジル誘導体に着目して、サイクリトールとの配糖体を合成し、各アノマーを分離してその立体構造を核磁気共鳴スペクトルなどにより証明し、明らかに α 配糖体が β 体より多量に生成することを証明した。

このように本論文は今まであまり研究の進んでいないアミノ糖の新分析法を確立し、さらに α 配糖体の合成に対し新しい知見を加えたものであって、有機化学および分析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。