

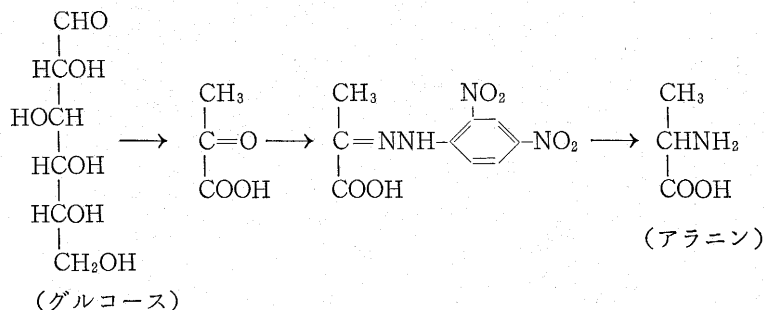
氏 名	大 谷 晋 一
	おお たに しん いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 98 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on the Chemical Decomposition of Simple Sugars (糖分解の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 後 藤 良 造 教 授 田 中 正 三 教 授 国 近 三 吾 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

単糖類が酸性水溶液中でフルフラール誘導体を、また、アルカリ性水溶液中でサッカリン酸類をそれぞれ生成し、さらに、異性化反応および分節反応を、酸性、アルカリ性両水溶液中で行なうことは、一般に認められている。野津・後藤・国近らは、単糖類であるグルコースが弱酸性あるいは弱アルカリ性水溶液中でアセトール ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$) とピルビン酸 ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$) とに分解することを認め、アセトールおよびピルビン酸の直接の前駆物質として、アセチルホルモイン ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) を反応系中にとり入れることに成功し、これを中心にしてそれらの生成機構を提出した。しかし、この機構には直接的な証明が十分であるとはいえない点があった。

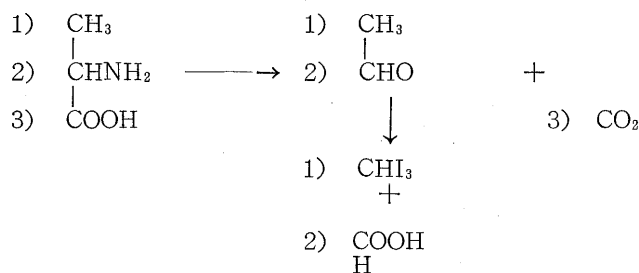
申請者は、放射性炭素 (^{14}C) によって部分的に標識された単糖類 (グルコース) の合成を行ない、これを前記同様弱酸性水溶液中で分解し、それから生成したピルビン酸中の放射性炭素 (^{14}C) の位置を知ることによって、ピルビン酸が生成する機構を検討した。

D-グルコース-1- ^{14}C を pH6.6 の弱酸性リン酸カリの水溶液中で加熱分解し、生成したピルビン酸を 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとし、同時に生成した他のヒドラゾンあるいはオサゾンとともにアダムス酸化白金触媒を用いて接触還元してアミノ酸とした。ピルビン酸の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンから還元によって得られたアラニン ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$) を、イオン交換樹脂、ギ酸アンモニウム緩



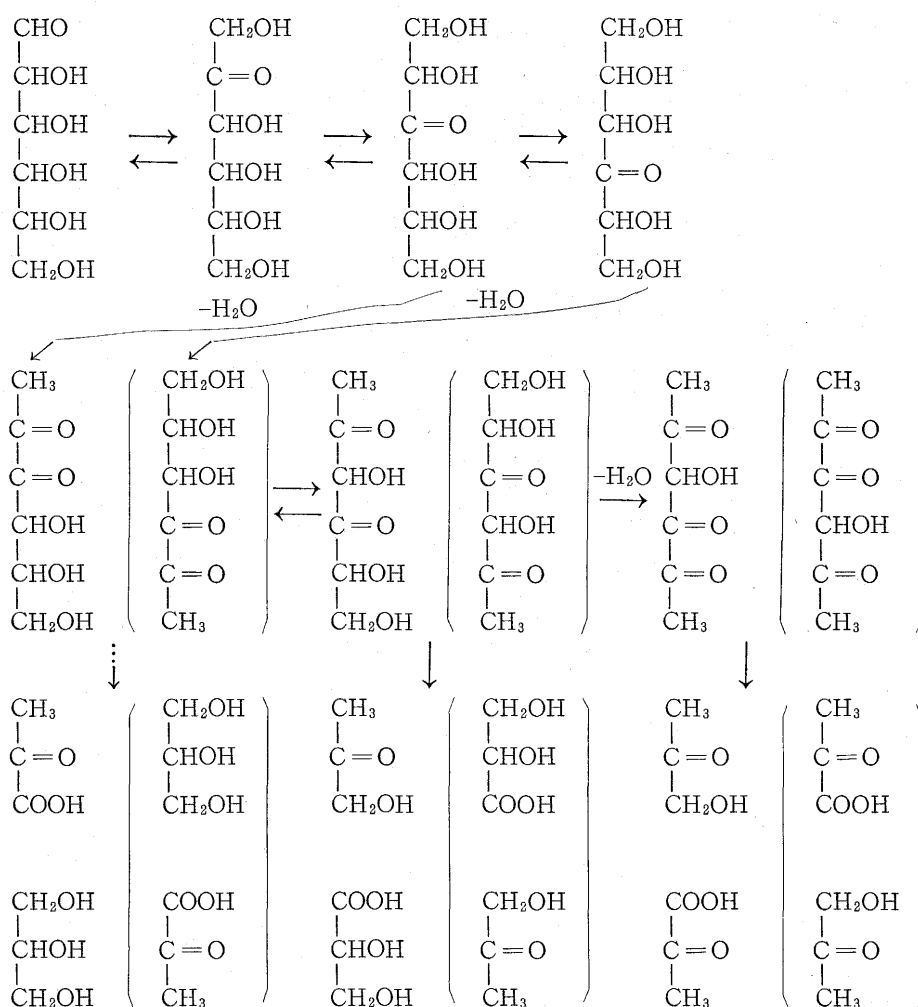
衝溶液 (pH3.7) を用いたクロマトグラフィーによって、他の還元生成物から分離し、分離されたアラニンを減成することによって、ピルビン酸中の放射性炭素 (^{14}C) の分布を決定した。アラニンの減成には、ニンヒドリンによる酸化反応を用いた。これによって、メチル炭素 (CH_3 -) と 2 の位置の炭素 ($-\text{CHNH}_2$ -) とはアセトアルデヒドとなり、カルボキシル基の炭素 ($-\text{COOH}$) は炭酸ガスになった。この炭酸ガスをカ性ソーダ水溶液で捕え、炭酸バリウムに変えてその放射性炭素 (^{14}C) の濃度を測定した。

アセトアルデヒドは、これを重亜硫酸ソーダの付加物として捕えたのち、ヨードホルム反応でヨードホルムとギ酸とにし、ヨードホルムから炭酸バリウムとしてアラニンのメチル炭素の放射性炭素 (^{14}C) の濃度を求めた。この方法では、



2 の位置の炭素については放射性炭素 (^{14}C) の測定が直接できないため、両端の炭素の放射性炭素 (^{14}C) の濃度とアラニン全体の放射性炭素 (^{14}C) の濃度とから間接的に決定した。その結果、D-グルコース-1- ^{14}C を用いたピルビン酸生成反応では、ピルビン酸のメチル炭素は D-グルコースの C-1 から生成することがわかった。ピルビン酸生成機構をさらに検討するために、D-グルコース-6- ^{14}C を用いて前記同様の実験を行なった。その結果、D-グルコース-1- ^{14}C の場合と同様に、ピルビン酸のメチル炭素は、D-グルコースの C-6 から生成した。これらの結果から、ピルビン酸のメチル炭素は、グルコースの C-1 および C-6 から生成することが明らかになった。したがって、ピルビン酸生成機構をつぎのように考察した。すなわち、まず、グルコースは、3-ケトースあるいは4-ケトースまでケト-エノル化によって異性化が進んだのち、 β -オキシカルボニル脱離反応による脱水、 α -ジケトースから β -ジケトースへの異性化、さらに、 β -ジケトースからの β -オキシカルボニル脱離反応によるアセチルホルモインの生成の過程を経て、最後にアセチルホルモインがアセトールとピルビン酸とへの分解という機構である。この反応機構を図示すればつぎの通りである。

参考論文は、単糖類 (グルコース) からアセトールが生成する機構を知るために、放射性炭素 (^{14}C) によって部分的に標識されたグルコース、すなわち、D-グルコース-1- ^{14}C 、D-グルコース-3,4- $^{14}\text{C}_2$ および D-グルコース-6- ^{14}C を合成し、これらを弱酸性リン酸カリ水溶液中で分解し、生成する放射性アセトールについて減成を行なったものである。アセトールの生成機構追究の先駆をなす基本的研究の一つである。



論文審査の結果の要旨

主論文は、単糖類であるグルコースが弱酸性リン酸カリ水溶液中においてアセトール ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$) とピルビン酸 ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$) とに開裂する分解機構の一つであるピルビン酸の生成機構について論じたものである。申請者は、放射性炭素 (^{14}C) によって部分的に標識されたグルコース、すなわち、D-グルコース-1- ^{14}C と D-グルコース-6- ^{14}C とを巧に合成し、これを弱酸性リン酸カリ水溶液中で加熱分解し、生成したピルビン酸をヒドラゾンとし、同時に生成した他のヒドラゾンあるいはオサゾンとともに接触還元してアミノ酸とし、クロマトグラフィーを駆使してこれらを見事に分離した。ピルビン酸から得られたアミノ酸、すなわち、アラニンは、これをニンヒドリン反応を利用してアセトアルデヒドと炭酸ガスとにし、アセトアルデヒドは、これをさらにヨードホルム反応によってヨードホルムとギ酸とにしてピルビン酸中の放射性炭素 (^{14}C) の分布を確定することに成功した。その結果、ピルビン酸のメチル炭素がグルコースの C-1 および C-6 から生成することが明らかになり、これを基盤にして、単糖類の分

解におけるピルビン酸生成機構を明確にした。これは、糖分解機構に関する研究の今後の発展に寄与するところが大きい。

参考論文は、主論文と関連するものであって、興味深く、単糖類（グルコース）からのアセトール生成機構を追究する基本的研究であり、立派な成果をあげている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。