

氏 名	近 藤 陽 太 郎 こん どう よう た ろ う
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 201 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 1 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 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Sequential Oxidation and Reduction of Some Methyl 4, 6-O-Benzylidene-α- and β-D-glucopyranoside Derivatives (メチル 4, 6-O-ベンジリデン- α -および β -D-グルコピラノシド誘導体の連続酸化還元反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 駒 野 徹 教 授 中 島 稔 教 授 深 海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

糖類の水酸基が酸化されてできるケトン誘導体は生体内に広く分布し、生物化学的に重要な役割をはたしている。このような糖類を化学的に合成し、これらの立体構造を知る目的で、グルコース誘導体の酸化および酸化物の還元を行なった。

糖類の一級水酸基は比較的容易に酸化されるが、二級水酸基の緩和な条件下での酸化は困難である。メチル 4, 6-O-ベンジリデン- α -および β -D-グルコピラノシドの隣接するジオールの酸化をジメチルスルホキシドと五酸化リンの系で試みた。 α -配糖体の酸化生成物中には、C-3 位の OH 基 (3-OH) が酸化された化合物も得られたが、副反応も起こっていた。また β -配糖体は非常に酸化されにくかった。

糖ケトンを高収率で得るには、目的とする位置の孤立水酸基を酸化することが望ましい。そこで孤立水酸基を得るための保護基の選択的な導入が重要かつ有効な手段となる。ピリジン溶媒中、メチル 6-デオキシ- α -および β -D-グルコピラノシドあたりそれぞれ 2 モル当量のベンゾイルクロリドを反応させたところ、2, 3, 4 位の二級水酸基への反応性が、 α -配糖体の場合は 2-OH > 3-OH > 4-OH の順であり、 β -配糖体の場合は 3-OH > 2-OH > 4-OH の順であった。

2 および 3 位に孤立水酸基をもつ各種誘導体を合成し、これらをジメチルスルホキシド-無水酢酸系、あるいはジメチルスルホキシド-五酸化リン系で酸化したところ、相当するケトン誘導体を得た。 β -配糖体の孤立水酸基の酸化反応は α -配糖体の反応よりおそく、また、水酸基のベンゾイル化と同じ傾向を示した。

酸化生成物の立体配座を水素核磁気共鳴により解析したところ、3-ケトン誘導体ではイス型配座 (C-1) を示す結合定数が得られたが、2-ケトン誘導体ではそのような値は得られなかった。これは 2-ケトン誘導体がイス型配座をとっていないためであると考えられる。

つぎにケトン誘導体の反応性を調べる目的で、水素化ホウ素ナトリウムによる還元を行なった。ケトン

基の還元においては、 α -配糖体ではメトキシル基の影響で、3-ケトン誘導体からはアロシドが、2-ケトン誘導体からはグルコシドが立体特異的に得られた。一方、 β -配糖体では、メトキシル基の影響が除かれるため、それぞれほぼ一定の割合でエピマー対を生じた。

論文審査の結果の要旨

生体内に広く分布している糖類のケトン誘導体を化学的に合成し、その立体構造を知ることが目的として、グルコース誘導体を用いた基礎的な反応につき検討を行なった。

グルコースの一級水酸基は比較的容易に酸化されるが、二級水酸基はジメチルスルホキシド-五酸化リン系などで行なわなければならない。その際に酸化されるべきグルコースの水酸基を選択的に遊離状態（孤立水酸基）にしなければならない。そこで著者は、メチル6-デオキシ- α -および β -D-グルコピラノシドの2, 3, 4位の二級水酸基へのベンゾイルクロリドの反応性を調べた。その結果、 α -配糖体への反応性は $2\text{-OH} > 3\text{-OH} > 4\text{-OH}$ の順であり、 β -配糖体へのそれは $3\text{-OH} > 2\text{-OH} > 4\text{-OH}$ の順であることを明らかにした。

つぎにメチル4, 6-O-ベンジリデン- α -および β -D-グルコピラノシドの2位および3位に孤立水酸基をもつ各種誘導体を合成し、得られた化合物についてジメチルスルホキシド-無水酢酸系、あるいはジメチルスルホキシド-五酸化リン系で酸化したところ、相当するケトン誘導体を得た。 α -配糖体の孤立水酸基は β -配糖体のそれよりも酸化され易く、また酸化され易さはベンゾイル化反応の際の順序と同じであることがわかった。

酸化生成物の立体配座を解析したところ、3-ケトン誘導体ではイス型配座(C-1)をとっていたが、2-ケトン誘導体はそのような配座をとっていないことが明らかとなった。

著者はさらに、ケトン誘導体の反応性を調べるため水素化ホウ素ナトリウムで還元を行なっている。その結果、 α -配糖体ではメトキシル基の影響で、3-ケトン誘導体からはアロシドを、2-ケトン誘導体からはグルコシドを立体特異的に得た。これに対し β -配糖体ではメトキシル基の影響が除かれるため、3-ケトンおよび2-ケトン誘導体からそれぞれほぼ一定の割合でエピマー対を生ずることを明らかにした。

以上のように本論文は糖類の酸化・還元の化学の分野に新知見を加えたもので、炭水化物の化学と生化学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。