

氏 名	藤 井 昭 治 ふじ い しょう じ
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 141 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	2-Aminohexose の異性化と縮合に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 小野寺幸之進 教 授 三井哲夫 教 授 満田久輝

論 文 内 容 の 要 旨

D- グルコサミン、D- マンノサミン、D- ガラクトサミンおよび D- タロサミンは天然界に分布する 2- アミノヘキソースであるが、本論文はこれらのアミノ糖の生化学的意義に関連して、それら相互間の異性化と縮合反応とについて系統的に追究し、2-アミノ糖の化学的特異性を明らかにした研究結果を論述したものである。

N-アセチル-D-グルコサミンはアルカリ性水溶液中でエピ化をおこし、N-アセチル-D-マンノサミンとの平衡状態にいたるが、後者は前者よりも約 100 倍、水に可溶性であることを見だし、両者を容易に分離し確認する方法を考案した。さらに N-アセチル-D-ガラクトサミンもアルカリ溶液中、エピ化をおこして N-アセチル-D-タロサミンに転ずることを見だし、溶解度の差を利用してこれを分離することに成功し、その確認を行なった。

N-遊離の 2-アミノヘキソースの異性化については従来報告がみられなかったが、著者は D-グルコサミン・HCl を pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液中で 37° に 2 日間放置し、その反応生成物から D-マンノサミンを単離、確認した。さらに D-ガラクトサミン・HCl も同様に D-タロサミンにエピ化することを明らかにした。これらの知見に基づいて、従来は煩雑な合成法によって得られていた D-マンノサミンおよび D-タロサミンならびにそれらの N-アセチル体を容易に調製する方法を提案するとともに、天然物の場合に 2-アミノヘキソースのアルカリ性条件における処理には特に慎重を要することを指摘している。

D-ガラクトサミンのメタノール溶液を数週間放置すると少量の結晶が析出するが、これは D-イソグルコサミンから合成 (R. Kuhn, 1961) して得られるものと同一物質であると考えられていた。著者はメタノール溶液の反応条件を巧みに調節してこの物質を多量につくり、これが D-グルコサミンの縮合反応によって生成するフラクトサジンであることを確認するとともに、その構造が 2,5-bis-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-pyrazine であることを証明した。さらに D-マンノサミンも同様の縮合反応をおこす

が、D-ガラクトサミンでは縮合反応の生成物は 2,5-bis-(D-lyxo-tetrahydroxybutyl)-pyrazine であることを証明し、これに tagatosazine と命名した。

アルカリ性水溶液の場合にも D-グルコサミンおよび D-マンノサミンはいずれも 2 種類の縮合物を生じ、その一つはフラクトサジンであるが、他の結晶は元素組成がフラクトサジンと同一で、その他の性質が異なる。このような現象はアルカリ性メタノール溶液の場合と同様に、異性化と縮合反応とが同一反応系で同時に進行していることを示すものである。なお D-マンノサミンの縮合生成物の量は D-グルコサミンのその約 8 倍に達する。

D-ガラクトサミン、D-タロサミンもアルカリ性水溶液中で縮合し、2 種類の結晶を生じるが、その一つはタガトサジンである。なお D-タロサミンの場合の方が縮合生成物の量が 6 倍も多い。

以上の実験結果は 2-アミノヘキソースおよびその *N*-アセチル体が、アルカリ性条件において、異性化と縮合反応とが相互に関連をもちつつおこることを示すものである。

論文審査の結果の要旨

2-アミノヘキソースはアミノ糖の代表的な物質群としてムコ多糖類、血液型多糖類、糖たんぱくなどの構成成分として自然界に広く分布し、近年、その生化学的重要性が再認識されてきている。人体の結合組織に存在するムコ物質の構成成分としての 2-アミノヘキソースはある種の病気に際して変動を示すことが知られており、また、糖たんぱくの生化学的意義も明らかにされてきているが、2-アミノヘキソース相互間の化学的性質の関連性、あるいは検出法、分別定量法などに関連しての系統的な化学的検討はほとんどなされていなかった。

本論文の研究で著者は 2-アミノヘキソースの化学的相関関係に関連して D-グルコサミンと D-マンノサミン、ならびに D-ガラクトサミンと D-タロサミン相互間の異性化の様相を明らかにしてその機構を解明するとともに、従来、煩雑な合成法によって得られていた D-マンノサミンおよび D-タロサミンの容易な調製法を創案している。さらに通常アルカリ性条件で反応させる 2-アミノヘキソースの呈色反応、定量法に対して、従来みのがされていた異性化の現象に留意すべきことを指摘している。

2-アミノヘキソースの縮合反応についてはこれまでほとんど研究がなかったが、著者はこの反応を系統的に追究して、その様相と反応機構を明らかにしている。さらに縮合反応と異性化反応との関連を明らかにして生体内における 2-アミノヘキソースの変化と生理機能に対する化学的基礎づけを行なった。

このように本論文は 2-アミノヘキソースの化学的特異性を系統的に追究した業績で、この分野で初めての多くの知見を得ており、近時ますます重要性が増大してきているアミノ糖の化学および生化学の分野に大きい貢献をなすものである。

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。