

氏名 花 谷 正

学 位 の 種 類 学 術 博 士

学 位 授 与 番 号 博 乙 第 2111 号

学 位 授 与 の 日 付 平成 2 年 3 月 28 日

学 位 授 与 の 要 件 博士の学位論文提出者

(学位規則第 5 条第 2 項該当)

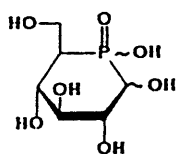
学 位 論 文 題 目 **Synthetic Studies of Sugar Analogs Having a Phosphorus Atom in the Hemiacetal Ring**
環内にリン原子を有する糖類似体の合成的研究

論 文 審 査 委 員 教授 山本啓司 教授 諸沢四朗 教授 鳥居 滋
教授 高木謙太郎 教授 森分俊夫

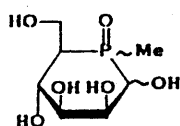
学 位 論 文 内 容 の 要 旨

ヘミアセタール環の環酸素原子を窒素原子・硫黄原子で置き換えたアミノ糖・チオ糖は、天然にも存在し種々の生理活性を示すものも多い。環酸素原子をリン原子で置き換えたリン糖は、まだ天然には見出されてはいないが、幾つかのリン糖は合成されていた。しかし、その構造・物性及び生理活性等への興味から、それまで合成例のなかった種々の基本骨格を有するリン糖の合成を試み、D-glucopyranose 型(1), D-mannopyranose 型(2), D-ribofuranose 型リン糖(3)等の合成に成功した。またリン原子に関しても、phosphine oxide 型のみならず、phosphine 型(4), phosphine sulfide 型リン糖(5)も合成した。

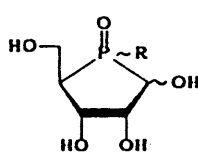
これらのリン糖は、対応するアセチル体に変換して分離精製し、構造決定を行なった。¹H-NMR のパラメーターより、リン糖の configuration 並びに溶液中の conformation に関してもかなりの知見が得られた。



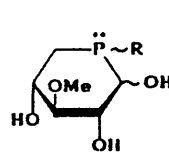
1



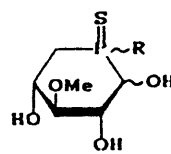
2



3 (R=OH, Ph)



4 (R=Et, Ph)



5 (R=Et, Ph)

論文審査の結果の要旨

ヘミアセタール環の環酸素原子を窒素原子・硫黄原子で置き換えたアミノ糖・チオ糖は、天然にも存在し種々の生理活性を示すものも多い。環酸素原子をリン原子で置き換えたリン糖は、まだ天然には見出されておらず、合成の面でも対応するアミノ糖やチオ糖に比べ遅れている。その構造・物性及び生理活性等への興味から、種々の糖骨格あるいは種々のリン官能基を有するリン糖の合成研究を行い、意義深い結果を得ている。業績の要点を列挙すれば以下の様になる。

[1] リン原子に水酸基のついたホスフィン酸型の最初のリン糖として、D-キシロピラノース型のものを5-デオキシ-5-ヨード-D-キシロフラノース誘導体を出発原料として効率よく合成する経路を開発し、生成物の分離確認の方法も確立した。次いで、P-OHを有するD-グルコピラノース型リン糖の合成にも成功した。

[2] D-グルコピラノース型及びL-イドピラノース型リン糖を同一の鍵中間体から選択的に合成する方法を確立した。またその生成機構の解明に大いに貢献した。さらに類似の経路で、D-マンノピラノース型及びL-グロピラノース型リン糖を初めて合成した。

[3] D-リボースよりメチル4-デオキシ-4-ジメトキシホスフィニル-D-リボピラノシドを経て、環内にP-OHを有するD-リボフラノース型リン糖を合成した。その結果、フラノース型リン糖の生成機構並びにコンホメーションに関して重要な知見を得た。

[4] 上記化合物は全てP=O結合を有するリン糖であるが、P=S結合を含むリン糖及び3価のリン原子を含むリン糖にも注目し、D-キシロピラノース構造を有するホスフィン型リン糖及びホスフィンスルフィド型リン糖合成に成功した。またこれらの化合物の生成機構及び物理的性質についても興味ある知見を得た。

本論文の研究は、ヘミアセタール環内に種々のタイプのリン原子を含む新規リン糖合成確立のための新手法の開発、及び生成物の構造・物性研究の展開のために貴重な貢献を齎したものである。これらの成果は学術的に寄与するところが大きく、本論文を学術博士の学位論文として価値あるものとして認める。