

氏名

赤 松 昭 人

授与した学位

博 士

専攻分野の名称

理 学

学位授与番号

博 甲 第 1337 号

学位授与の日付

平成 7 年 3 月 25 日

学位授与の要件

自然科学研究科物質科学専攻

(学位規則第4条第1項該当)

学位論文題目

Synthetic Studies on Phospha-Sugars. D-Glucose and D-Galactose Analogs

D-グルコースおよびD-ガラクトース類似体リン糖の合成研究

論文審査委員

教授 山本 啓司,

教授 柏野 節夫,

教授 鳥居 滋

教授 小林 昭雄,

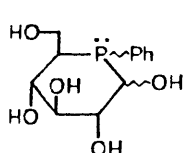
教授 高木謙太郎

学位論文内容の要旨

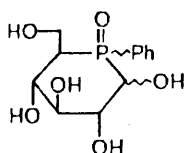
ヘミアセタール環内の酸素原子を窒素原子、硫黄原子で置き換えた、アミノ糖、チオ糖は、天然にも存在し、興味深い生理活性を示すものも知られている。環酸素原子をリン原子で置き換えたリン糖は、まだ天然には見い出されていないが、いくつかのリン糖は合成されていた。しかし、その構造、物性及び生理活性等への興味から、天然に最も広く存在する D-glucopyranose について、合成例のなかった arylphosphinyl 基を有するリン糖につき、phenyl基をモデル官能基として、phenylphosphino基 (1)、phenylphosphinyl基 (2)、phenylphosphinothioyl基 (3) を有する糖類似体を合成した。さらに、これまで合成例の全くない D-galactopyranose の骨格を有するリン糖合成アプローチとして糖類似体 (4) についての合成研究を行った。

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、構造決定を行い、立体配置、立体配座などの物性についても興味深い知見が得られた。

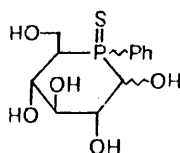
糖類以外の出発原料を用いるリン糖の効率的合成研究の一環として、L-酒石酸より得られる 1,4-dihalo-L-threitol 誘導体を diethyl phenylphosphonite と加熱することにより、違ったタイプのリン糖 (5) が高収率で生成する新しい合成スキームを見出した。



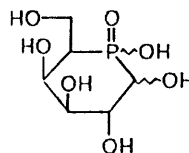
1



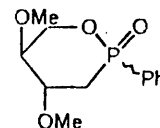
2



3



4



5

論文審査結果の要旨

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、未だ天然には見いだされていないものの、その構造・物性及び生理活性等の面から興味を持たれる化合物である。申請者は天然に広く分布するD-グルコースやD-ガラクトースの骨格を有する種々の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ようになる。

〔1〕 アリールホスフィニル基を有する最初のD-グルコース型リン糖として、5-デオキシ-5-フェニルホスフィニル-D-グルコピラノースと、3価のリン官能基を有する最初のヘキソース型リン糖として、5-デオキシ-5-フェニルホスフィノ-D-グルコピラノースを、5, 6-ジデオキシ-6-ニトロ-5-ヘキセノフラノースを用いて合成することに成功した。

〔2〕 P=S結合を有するアルドヘキソースの最初の例として、5-デオキシ-5-フェニルホスフィノチオイル-D-グルコピラノースを初めて合成した。また、ホスフィン、ホスフィニル、ホスフィノチオイル官能基を持つ、D-グルコース型リン糖のNMRスペクトルデータについても、興味ある知見を得た。

〔3〕 アルドヘキソースの中で、今まで合成例のないD-ガラクトース型リン糖の合成について、種々の方法を利用して検討を行い、最終生成物を得る直前まで到達している。その合成の試みにおいて、リン官能基や、アセチル基などの化学的性質についての興味ある知見を得た。

〔4〕 酒石酸ジエチルを用いて、簡便で大量合成が可能な新規リン糖合成法の開発を行い、1, 2-オキサホスホリナンという、新しいタイプのリン糖を合成した。この方法を用いることにより、このタイプの一連のリン糖の簡便な合成法として利用できる可能性がでてきた。

本論文の研究は、ヘミアセタール環内に種々のリン官能基を有するD-グルコース型リン糖、及び、他のアルドヘキソースとしてのD-ガラクトース型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重要な貢献をもたらしたものである。また、新しいタイプのリン糖の簡便な合成法の確立に重要な情報を与えている。これらの成果は糖質化学の基礎的な研究の進展に寄与するところが大きく、本論文を博士（理学）の学位論文として価値あるものとして認める。