

(様式7)

学位論文審査結果の要旨

氏名	渋谷 章人
審査委員	委員長 野上 敏材 印 委員 松浦 和則 印 委員 伊福 伸介 印 委員 花島 慎弥 印 委員 _____ 印
論文題目	Electrochemical Generation of Glycosyl Dioxalenium Ions and Their Application to the Synthesis of Cyclic β -glucans (グリコシルジオキサレニウムイオンの電解発生と環状 β グルカン合成への応用)
審査結果の要旨	<p>渋谷氏はグリコシルトリフラートなどのグリコシル化反応活性種が電気化学的に発生・蓄積できる点に着目し、2位水酸基上に隣接基を有するチオグリコシドからグリコシルジオキサレニウムイオンが電解発生できることを明らかにした。また、その反応性と熱的安定性を定性的に明らかにした上で、オリゴ糖合成への応用を目指した。βグルカンはグルコースを繰り返し構造とする一般的かつ重要な多糖であるが、そのオリゴ糖は多様である。本学位論文ではβグルカンの中でもβ-1,3-グリコシド結合とβ-1,6-グリコシド結合の二種類のグリコシド結合からなる環状βグルカン12糖に着目し、その化学合成を目指した。環状βグルカン12糖はβ-1,3-グルカン3糖とβ-1,6-グルカン3糖が交互に繋がった対称構造(6つの2回軸がある)であるため、二量化によって環状12糖構造の構築が可能な6糖構造は6通りある。このうちβ-1,3-グリコシド結合で二量化が必要な3通りを除くと3通りの鎖状6糖が候補となる。β-1,6-グルカン構造を還元末端に有する鎖状6糖は[2+1+1+2]の液相ワンポット自動合成が可能であったが、二量化反応は全く進行しなかった。一方、β-1,3-グルカン構造を還元末端に有する鎖状6糖はワンポットでの二量化一環化反応により、対応する環状βグルカン12糖の保護体を3%の収率で与えた。収率の向上を目指して、液相電解自動合成による[6+6]の鎖状12糖合成と脱保護と精製を経た鎖状12糖の環状12糖への分子内電解グリコシル化反応を行ったところ、3工程で10%の収率で対応する環状12糖を得た。還元末端の構造の違いにより、鎖状6糖の反応性に大きな違いがある理由について、6位水酸基上に糖鎖が置換している場合にグリコシルジオキサレニウムイオン中間体の分解が進み易いと考えている。実際に6糖が分解して短くなった5糖に相当する分子イオンピークを質量分析によって検出していることに加えて、先の電解発生させたグリコシルジオキサレニウムイオン中間体に関する研究においても、6位水酸基上の置換基が中間体の安定性に影響を与えることを確認している。反応性については相対反応性値(RRV)を求めるために、それぞれの構造に対応した二種類のモデル二糖を合成して、定量的な比較を行う予定である。このように渋谷氏はグリコシル化反応中間体についての基礎的な知見に基づき、これまでに化学合成が達成されていない複雑な環状オリゴ糖の合成に取り組み、対応する保護体の合成に成功した。発表論文3報・学会発表1件ならびに公聴会での発表・質疑を踏まえて審議した結果、合格に値すると審査委員会で認めた。</p>