



Title	放射性同位体によるサイアミンおよびその誘導体の研究
Author(s)	林, 伸宜
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29347
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	林 はやし 伸 のぶ 宜 よし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1060 号
学位授与の日付	昭和 41 年 12 月 17 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	放射性同位体によるサイアミンおよびその誘導体の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 湯川 泰秀 (副査) 教 授 金子 武夫 教 授 松島 祥夫 教 授 石丸 寿保

論 文 内 容 の 要 旨

第 1 章ではチオ硫酸ナトリウム- ^{35}S (外側イオウ原子標識) と臭化プロピルとからつくった Bunte 塩- ^{35}S とサイアミンからプロピル側イオウ原子標識サイアミンプロピルジスルフィド- ^{35}S を合成した。また二硫化炭素- ^{35}S を出発物質としてサイアミン- ^{35}S 塩酸塩を合成し、さらに本品と Bunte 塩とからサイアミン側イオウ原子標識サイアミンプロピルジスルフィド- ^{35}S を合成した。本ジスルフィド合成過程において分子内ジスルフィドイオウ原子間の交換は起らないことを明かにした。サイアミンプロピルジスルフィドの液体シンチレーションによる放射能測定の際、可溶化添加剤であるハイアミンとの相関濃度比を変え消光度を求めると解消光作用が見出された。第 2 章では 2-メチル-4-アミノ-5-アミノメチルピリミジンフツ化水素酸塩を $^6\text{Li}(n, \alpha) ^3\text{H}$ 核反応により生成するホットアトムでトリチウム化し、これよりサイアミン- ^3H 塩酸塩を合成した。第 3 章ではサイアミンおよびその類似化合物であるチアゾリウム塩化合物と硫化ナトリウム- ^{35}S とのイオウ同位体交換反応について検討した。チアゾール環を有する化合物は同位体の交換が行なわれないがチアゾリウム塩化合物はアルカリで環開裂しチオール型とすればイオウ同位体交換反応が起る。反応後塩酸で酸性にすると閉環してチアゾリウム塩- ^{35}S 標識化合物が得られた。またサイアミンとチオ硫酸ナトリウム- ^{35}S (外側イオウ原子標識) とのイオウ同位体交換反応も行なった。第 4 章ではサイアミンと ^{35}S の反応で生成したチオサイアミン- ^{35}S の分子内 ^{35}S 分布を調べた結果、チアゾール-2-チオンとチアゾール核内 1 位イオウ原子との両方に ^{35}S が分布していることを見出した。以上の実験事実からサイアミンと ^{35}S との反応で、サイアミンはチアゾリウム型とチオール型の平衡として存在し、チオール型でイオウ同位体交換反応を行なうと同時にチアゾリウム型を経てチオサイアミン- ^{35}S が生成することを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

林君の論文は、ビタミン B₁ として知られるサイアミンの放射性同位体標識化合物の合成とこれを用いるサイアミン誘導体の反応の研究を行なったものである。

まず、外側 ³⁵S 標識チオ硫酸ナトリウムを用い、ブンテ塩を経てプロピルメルカプト-³⁵S-標識サイアミンプロピルジスルフィドを好収率で合成し、二硫化炭素-³⁵S に 2-メチル-4-アミノ-5-アミノメチルピリミジンと γ -クロル- γ -アセチルプロパノールを作用させてチオサイアミン-³⁵S とし、過酸化水素酸化してサイアミン-³⁵S を合成した。これは従来 ¹⁴C 標識に用いられたチオ尿素よりの Williams 法よりはるかに好収率である。³H については 2-メチル-4-アミノ-5-アミノメチルピリミジンのフッ化水素酸塩に無水炭酸リチウムを加え、JRR-1 原子炉の中性子束照射により反跳トリチウム標識を行ない、チオサイアミン-³H を経てサイアミン-³H を合成した。

次にサイアミンはアルカリ性で硫化ナトリウム-³⁵S によりイオウの同位体交換が起ることを見出した。モデル化合物について一般にチアゾール環の S は交換を行わず、チアゾリウム塩では交換が起ることを確かめ、後者はアルカリ性で開環し、チオン型として交換を起すことを明らかにした。またサイアミンはチオ硫酸ナトリウム外側-³⁵S と同位体交換を起すが、この反応はアルカリ性におけるチオ硫酸イオンの分解よりも早く、チオン型における直接交換と結論した。

さらにサイアミンを ³⁵S と加熱するとチオサイアミン-³⁵S が得られこれを酸化してサイアミン-³⁵S に導いた。この場合チオサイアミンはチアゾール環の内外両面のイオウが標識される。チオサイアミン自身では ³⁵S や Na₂³⁵S との交換は認められず、この反応の中間体を UV, NMR によって研究した結果、サイアミンは開環形で ³⁵S 交換を行ない、一方これと平衡下にあるチアゾリウム型でイオウの付加によりチオサイアミンを生成し、このときチアゾール核外に ³⁵S が導入されることが明らかとなった。これによって ³⁵S 交換法によるサイアミン-³⁵S の合成法が確立されたのみならず、これまでサイアミンからチオサイアミンを生成する機構に種々の仮説が提案されていたのを明快に決定した。

以上の結果はビタミン-B₁ の化学に重要な知見を与え、また有機化合物のイオウ交換反応の解明に貢献するものである。よってこの論文ならびに同君の参考論文は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。