



Title	STUDIES ON SUGAR RECOGNITION BY USE OF BORONIC ACIDS OR CYCLODEXTRINS
Author(s)	大江, 猛
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42068
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	大 江 猛
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学 位 記 番 号	第 15391 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年3月24日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学 位 論 文 名	STUDIES ON SUGAR RECOGNITION BY USE OF BORONIC ACIDS OR CYCLODEXTRINS (ボロン酸およびシクロデキストリンを利用した糖の認識に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 池田 功
	(副査) 教授 村井 真二 教授 田中 稔 教授 野村 正勝 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 黒沢 英夫 教授 松林 玄悦 教授 坂田 祥光 教授 真嶋 哲朗

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ボロン酸およびシクロデキストリンを利用した糖の認識に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論4章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義およびその背景について述べ、とくにボロン酸またはシクロデキストリン(CD)を用いた糖類の認識への応用に関するこれまでの報告例を紹介し、さらに、本研究の概略についても示している。

第一章では、*p*-ニトロフェニルグリコシドのアルカリ加水分解反応系へのボロン酸の添加による加水分解速度ならびに選択性に及ぼす影響について検討している。まず、1位*p*-ニトロフェノキシ基に対する2位水酸基の立体配置が*cis*の基質がボロン酸によって選択性に加速されることを明らかにしている。得られた結果から反応機構を検討し、*p*-ニトロフェニル基の2位水酸基への転位が、本系での選択性の発現原因となることを明らかにしている。

第二章では、ボロン酸存在下での*p*-ニトロフェニルグルコシドの加水分解反応系へのカチオン界面活性剤の添加が、加水分解速度ならびに選択性に及ぼす影響について検討している。臨界ミセル濃度以上のカチオン界面活性剤を添加することによってグルコシドの加水分解速度ならびに選択性が大幅に増加することを明らかにしている。

第三章では、*p*-ニトロフェニルグリコシドの加水分解速度に対するCDの加速効果を見いだし、その理由について検討している。その結果、ボロン酸を用いた系とは対照的に、 α -CD存在下では1位*p*-ニトロフェノキシ基に対する2位水酸基の立体配置が*trans*の基質が選択性に加速され、さらに、ボロン酸を用いた系と同様に本加水分解反応系においても基質の*p*-ニトロフェニル基の転位が加水分解選択性に大きく影響を与えることを明らかにしている。

第四章では、CDの6位水酸基を*tert*-ブチルジメチルシリルエーテル化した親油性のCD誘導体を用いて糖類の液膜輸送を行い、 β および γ -CD誘導体が糖類を選択性的輸送することを明らかにしている。特に、メチル α (および β)-D-グルコシドはリボースとはほぼ同じ親油性を持つにもかかわらず、リボースの2倍以上の速度で輸送されたことから、糖-CD誘導体合体での相互作用の違いが糖輸送の選択性に影響を与えると考えている。

結論では、以上の結果についての総括を記している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ボロン酸およびシクロデキストリンを利用した糖の認識に関するものである。主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) *p*-ニトロフェニルグリコシドのアルカリ加水分解反応系へのボロン酸の添加による加水分解速度ならびに選択性に及ぼす影響について検討している。まず、1位 *p*-ニトロフェノキシ基に対する2位水酸基の立体配置が *cis* の基質がボロン酸によって選択的に加速されることを明らかにしている。得られた結果から反応機構を検討し、*p*-ニトロフェニル基の2位水酸基への転位が、本系での選択性の発現原因となることを明らかにしている。
- (2) ボロン酸存在下での *p*-ニトロフェニルグルコシドの加水分解反応系へのカチオン界面活性剤の添加が、加水分解速度ならびに選択性に及ぼす影響について検討している。臨界ミセル濃度以上のカチオン界面活性剤を添加することによってグルコシドの加水分解速度ならびに選択性が大幅に増加することを明らかにしている。
- (3) *p*-ニトロフェニルグリコシドの加水分解速度に対するCDの加速効果を見だし、その理由について検討している。その結果、ボロン酸を用いた系とは対照的に、 α -CD存在下では1位 *p*-ニトロフェノキシ基に対する2位水酸基の立体配置が *trans* の基質が選択的に加速され、さらに、ボロン酸を用いた系と同様に本加水分解反応系においても基質の *p*-ニトロフェニル基の転位が加水分解選択性に大きく影響を与えることを明らかにしている。
- (4) CDの6位水酸基を *tert*-ブチルジメチルシリルエーテル化した親油性のCD誘導体を用いて糖類の液膜輸送を行い、 β および γ -CD誘導体が糖類を選択的輸送することを明らかにしている。特に、メチル α (および β) -D-グルコシドはリボースとはほぼ同じ親油性を持つにもかかわらず、リボースの2倍以上の速度で輸送されたことから、糖-CD誘導体会合体での相互作用の違いが糖輸送の選択性に影響を与えると考えている。

以上のように、本論文はボロン酸およびシクロデキストリンを利用した糖の認識について述べたものである。これらの成果は、糖化学の分野だけでなく、広く生体機能関連化学、さらには有機合成化学の分野に対しても貢献するところが大きい。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。