

氏名・（本籍）	おお 大	たけ 竹	とし 俊	き 樹		
学位の種類	理	学	博	士		
学位記番号	理	第	1	4	7	号
学位授与年月日	昭和42年2月15日					
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当					
最終学歴	昭和28年3月 東京大学農学部農芸化学科卒業					
学位論文題目	糖類の高級脂肪酸エステルに関する研究					
論文審査委員	(主査) 教授 中 西 香 爾 教授 田 宮 信 雄 教授 高 瀬 嘉 平					

論 文 目 次

第一編	シヨ糖脂肪酸エステルについて
第一章	緒 言
第二章	シヨ糖脂肪酸エステルの合成とモノ，ジ，ポリエステルの分離
第三章	シヨ糖モノエステルおよびジエステルの結合位置異性体の分離
第四章	シヨウ糖モノエステルにおけるエステル結合のあるヘキソースの決定
第五章	シヨ糖エステルにおけるエステル基の結合位置決定
第六章	シヨ糖エステルおよびその誘導体の性質
第二編	少糖類のバルミチン酸エステルについて
第一章	緒 言
第二章	ラフィノースモノバルミテートとその加水分解生成物
第三章	スタキオースモノバルミテートとその加水分解生成物
第四章	メレトースモノバルミテートとその加水分解生成物
第五章	少糖類脂肪酸エステルの性質
結 語	

論 文 内 容 要 旨

第一編 シヨ糖脂肪酸エステルについて

第 1 章 緒 言

Snell らはジメチルホルムアミド (DMF) 中で糖と脂肪酸メチルエステルをアルカリの存在下に反応させ、工業的にシヨ糖あるいはラフィノースの脂肪酸エステルを合成する方法を確立した (以下 Snell の方法と略称する)。

このものは主として食品添加物用の非イオン界面活性剤として利用されている。通常、モノ、ジ、ポリエステル等の混合物であり、また、たとえば、モノエステルにおいても結合水酸基位置により区別される数種の異性体が存在する。本論文においてはこれらの異性体をできるだけ純粋にとりだし、結合位置を決定し、各異性体の性質を比較した結果を報告する。

第 2 章 シヨ糖脂肪酸エステルの合成とモノ、ジ、ポリエステルの分離

シヨ糖と脂肪酸メチルエステルを DMF 中でエステル交換させ、濃縮後、ブタノール・食塩水分配をして、有機層から精製シヨ糖エステルを得る。このものはカラムクロマトグラフ (シリカゲル・クロロホルム・メタノール) あるいは二組の溶媒系 (トリクロルエチレン・*n*-ヘキサン・メタノール・水系および、*n*-ヘキサン・DMF・水系) による向流分配の組合わせによりモノ、ジ、およびポリエステルに分離される。これらはいずれもエステル基の結合位置で区別される異性体混合物である。

第 3 章 シヨ糖モノエステルおよびジエステルの結合位置異性体の分離

シヨ糖モノエステルはクロロホルム・メタノールを展開剤とする多重展開型の薄層クロマトグラフ (TLC) により、5 個のスポット M_1 , M_2 , …… M_5 にわかる。これらは結合位置異性体に対応するものと考えられ、全モノエステルに対し、 M_1 35~40%, M_2 約 50%, M_3+M_4 約 5%, M_5 8~10% である。一回のカラムクロマトグラフイーでは各異性体を分離することはできないが、モノエステルを含む溶出液を分割して、溶出順にカラムにもどして行く操作を十数回くりかえすと (循環カラムクロマトグラフ)、個々の異性体が分離される。

向流分配で分離したシヨ糖ジエステルから、再結晶法により最も含量の多い異性体 D_1 を針状結晶として得ることができる。

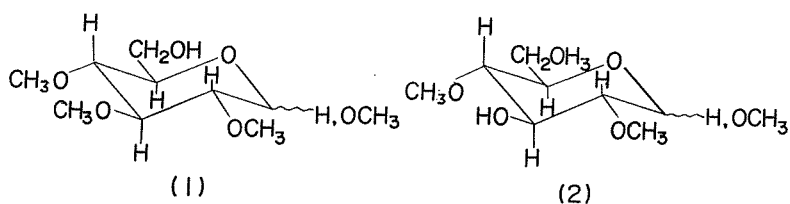
第4章 シヨ糖モノエステルにおけるエステル結合のあるヘキソースの決定

シヨ糖モノエステルでは、肪脂酸基はグルコース側か、フラクトース側のいずれかにある。異性体 M_1, \dots, M_5 の加水分解で生じるヘキソースモノエステルを H_1, \dots, H_5 とする。シヨ糖モノエステルを酵母インベルターゼで処理すると、 M_1 と M_3 は分解されず、一方 M_2 と M_5 はあきらかに加水分解され、対応するヘキソースエステル H_2, H_5 が結晶状に分離される。この酵素はフラクトース側に置換基のあるシヨ糖分子を基質としない。よって M_1, M_3 はフラクトース側、 M_2, M_5 はグルコース側エステルで、また H_2, H_5 はグルコースエステルの筈であり、このことは呈色反応、IRスペクトルから証明された。循環カラムクロマトで分離した各異性体から調製した H_1, H_2, H_3, H_5 の呈色反応、IRスペクトルからも同じ結論が得られた。IRスペクトルではグルコースエステルは δ_{CH} (equatorial deformation) : 845 cm^{-1} 、フラクトースエ

ステルは $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ | \\ \text{K} \text{---} \text{O} \text{---} \\ | \\ \text{HO} \end{array}$ の構造に起因する吸収 : 822 cm^{-1} がみとめられる。

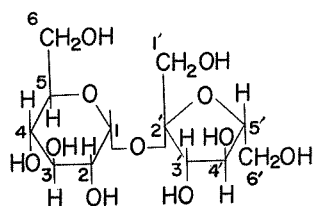
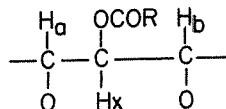
第5章 シヨ糖エステルにおけるエステル基の結合位置決定

M_2 および M_5 を酸化銀、ヨードメチルでメチル化し、鹼化後、酸の存在下メタノリシスする。生成物のガスクロマトグラフから、 M_2 ではメチル 2, 3, 4 トリー-*o*-メチル α および β グルコピラノシド(1), M_5 ではメチル 2, 4, 6 トリー-*o*-メチル α および β グルコピラノシド(2)がみとめられ、 M_2 は 6 位、 M_5 は 3 位エステルと推定した。



M_1 および M_2 の各ヘプター-*o*-メチル化物のNMRスペクトルでは、いずれも δ : 4.3 附近に二重線 (2H, J : 5 cps) が存在し、 $>\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCOR}$ 型のメチレン水素に帰属される。これは 6 位か 6' 位のメチレンで、 M_1 はフラクトース側エステルだから 6' 位エステルとみなされる。 M_5 および M_3 のヘプター-*o*-メチル化物のNMRでは、 δ : 5.4 附近に三重線 (1H, J : 9~10 cps) が存在し、 M_5 はグルコース

側エステルであるから、



の型のメチン水素 (H_x) に帰属される。 H_x は 3 位あるいは 4 位水素でガスクロマトグラフの結果と一致する。 M_3 はフラクトース側で、水素は axial, equatorial 配位はとらないが、エステル基はやはりメチン基に結合し、おそらく 4' 位エステルと思われる。その他の考察もあわせ、 M_1 6' 位、 M_2 6 位、 M_3 フラクトース側 2 級水酸基 (4' ?)、 M_5 3 位の各エステルと結論した。

第 6 章 シヨ糖エステルおよびその誘導体の性質

シヨ糖モノエステル (C_{12-18} 飽和酸エステル) は水に可溶性吸湿性白色無定形物質、軟化点は脂肪酸炭素が多い程、低下する。モノエステルの分子旋光度 (水, ピリジン) は脂肪酸によらずシヨ糖のそれに一致する。シヨ糖モノ, ジ, ポリエステルの完全アセチル化物の分子旋光度は脂肪酸エステル価に関係なくオクタアセチルシヨ糖の分子旋光度にほぼ等しい。シヨ糖モノエステルの比旋光度は結合位置によってことなる。 $(M_5: +44^\circ, M_3+24^\circ)$ 。

シヨ糖エステルの IR スペクトルは、 $\nu_{C=O}$, δ_{CH} (Scissor, wagg, rock) 等、脂肪酸基にもとづく吸収以外、非結晶シヨ糖の吸収に類似する。

$\nu_{C=O}$ (KBr 法) は、結合位置によって枝分れを示すことがあるが、溶液では単一線になる。また $\nu_{C=O}$ の吸収波数は結合位置によりことなる。

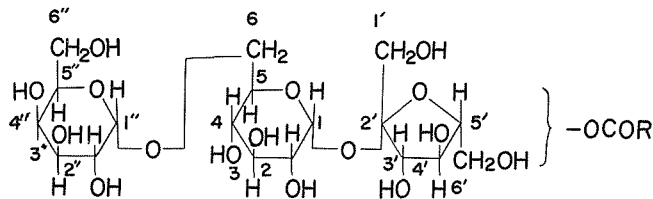
第二編 少糖類脂肪酸エステルについて

第 1 章 緒 言

DMF に可溶性非還元少糖類は Snell の方法を適用して高級脂肪酸エステルとすることができる。得られたモノ, ジ, ポリエステル混合物から、シヨ糖エステルの場合と同様に、向流分配法により、各モノエステルが分離される。このようにシヨ糖エステルの分別、結合位置決定に用いた手法と得られた知見を三、または四糖類のエステルに拡張することをこころみた。

第 2 章 ラフィノースモノパルミテートとその加水分解生成物

ラフィノースモノパルミテート(3)は、稀塩酸により \uparrow の β フラクトフラノシド結合が開裂し、メリピオースとフラクトースの各パルミチン酸モノエステルを生じる。両エステルはカラムクロマトにより単離される。



3

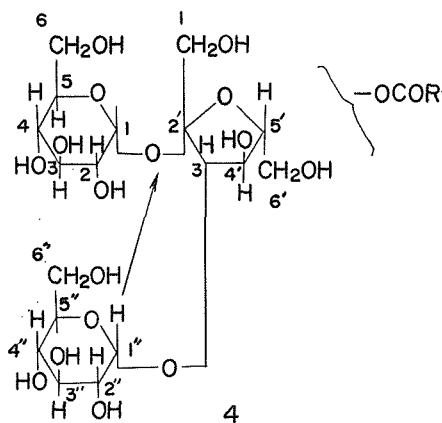
TLCから、メリビオースモノエステルは3種の異性体の3:1:1混合物、またフラクトースモノエステルはほとんど単一種であることがわかる。このフラクトースモノエステルのIRスペクトルはM₁ から生じる6モノパルミトイルフラクトースの吸収によく一致する。メリビオースエステル中、最も含量の多いものは唯一の1級水酸基であるガラクトース部分6位のエステルであろう。以上から3は6'位、6''位の各エステルと2種のメリビオース部分2級水酸基のエステルの2:2:1:1混合物と考えられる。

第3章 スタキオースモノパルミテートとその加水分解生成物

スタキオースモノパルミテートはラフィノースエステルと同様な部分加水分解反応の結果、フラクトース部分6位のエステル20%、マニトリオース部分のエステル80%からなることがみとめられた。

第4章 メレチトースモノパルミテートとその加水分解生成物

メレチトースモノパルミテート(4)は稀塩酸中で↑の部分加水分解され、グルコースモノパルミテートとツラノースモノパルミテートを生じる。TLCによると両エステルはいずれも2種の異性体の約4:1混合物である。2種のグルコースエステルは分離され、それぞれシヨ糖エステルM₂, M₅ から生じたグルコースエステルH₂, H₅ に同定された。以上を総合して、4は6位、3位、6''位、ツラノース側グルコースの2級水酸基の各エステルの4:1:4:1混合物と推定される。



第5章 少糖類脂肪酸エステルの性質

小糖類のモノエステルは、一般に水によくとける白色無定形物質である。スタキオースおよびマニトリオースの各モノパルミチン酸エステルはエタノールに難溶、他は可溶である。分子旋光度は一般に対応する糖の分子旋光度にほぼ等しい。少糖エステルのIRスペクトルはもとの糖(非結晶)のスペクトルと $\nu_{C=O}$, δ_{CH} (Scissor, rock)等の吸収を除き、ほとんど一致し、糖エステルの同定の一手段となる。 $\nu_{C=O}$ はエステルの標準 1735cm^{-1} よりやや低波数になり、たとえばメリビオースモノパルミテートでは 1728cm^{-1} である。またメレチトースおよびツラノースのモノエステルはいずれも、 1742cm^{-1} , 1728cm^{-1} の二本の吸収がある。

結 語

シヨ糖分子中、もっともエステル化され易い水酸基は6位で、6'位がこれに次ぐことが確認されたが、三番目は1級水酸基の1'位であろうと云う予想に反して、3位置の水酸基である。その他、 M_3 もフラクトース側2級水酸基のエステルらしく、1'位がいちじるしく不活性なことは興味深い。またラフィノースの6'位（フラクトース部分）はかなりエステル化されるが、メレチトースの6'位エステルはほとんど存在せず、水酸基の反応性は糖分子全体の影響をうけることがわかる。メレチトースモノエステルの場合、6位エステルと3位エステルの比は約4:1であるが、これはシヨ糖エステルにおける6位エステルと3位エステルの比にほぼ等しい。

シヨ糖および少糖類のモノエステルについて、分子旋光度が対応遊離糖の分子旋光度にほぼ等しいこと、IRスペクトルが $\nu_{C=O}$, δ_{CH} (scissor, rock) 等脂肪酸基にもとづく吸収を除き、もとの糖の非結晶状のものスペクトルとよく一致する。（結晶状のものとはことなる）ことなどが共通していえる。

論文審査結果の要旨

大竹俊樹提出の表記論文は二編に分けられている。第一編はシヨ糖脂肪酸エステルについてで、混合エステルから各異性体をできるだけ純粋にとり出し、結合位置を決定し性体を比較することを目的とする。五章からなり第一、二章はエステル交換法で合成したシヨ糖エステルをモノジエステル価により分別、結合脂肪酸基位置による分別について述べている。これらの分別はカラムクロマト、向流分配等により達成される。モノエステルは M_1 、 M_2 …… M_5 にわかれ、 M_1 35～40%、 M_2 50%、 M_3+M_4 、5%、 M_5 8～10%。第三章はモノエステルの脂肪酸基がグルコース側か、フラクトース側かを酵素法、IR、呈色反応、等から検討した結果である。グルコース側 M_2 、 M_5 、フラクトース側、 M_1 、 M_3 。

第四章は各モノエステルの結合位置をガスクロスト、NMRスペクトル等で解析した結果である。 M_1 6'、 M_2 6、 M_3 4' (?)、 M_5 3位。第五章は各分別シヨ糖エステルの構造と性質の比較についてである。

第二編は少糖類脂肪酸エステルに関するもので、シヨ糖エステルの分別結合位置決定の際の手法、知見を三または四糖類エステルに適用したものである。第一から三章まではラフィノース、スタキオース、メレチトースの各脂肪酸エステルを合成して、各モノエステルを分離し、それぞれ一部分加水分解して生成還元糖エステルの分別同定を行った結果である。第四章は各糖少糖エステルの性質を比較している。

上記各章に述べられた結果から糖の各水酸基の反応性の比較化学上、新しい知見が得られ、分離困難な分別を忍耐強く遂行した結果、多くの新物質が分取され所期の目的を完全に果した。よって大竹俊樹提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。