

## 論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	甲 第 号	氏 名	河 皓平
論文審査担当者：	主査	慶應義塾大学教授	工学博士 西山 繁
	副査	慶應義塾大学教授	工学博士 戸嶋 一敦
		慶應義塾大学准教授	博士（理学）末永 聖武
		慶應義塾大学薬学部教授	農学博士 須貝 威
<p>(論文審査の要旨)</p> <p>学士（理学）、修士（理学）河 皓平君提出の論文は、「ベンジルグリコシド誘導体を活用した電気化学的グリコシル化反応の開発」と題し、序論、本論、および実験編より構成されている。</p> <p>生命科学分野の研究の発展と相俟って生体系における糖鎖の重要性は、近年増大の一途を辿っている。特に、感染、免疫、癌転移など糖鎖の構造が緊密に関わる生命現象に対する研究において多様性に富んだ糖鎖骨格の活用が必須となり、ここに糖鎖合成の意義が発生することになる。糖鎖合成は、基本的には糖のアノメリック位の活性化につづくアグリコンとの結合形成を行うグリコシル化反応であり、その歴史は一世紀以上におよぶ。本反応は、如何に温和な条件下で効率良くオキソカルベニウムイオンを発生させるかが、第一の課題であり長期間にわたり活用されてきた Königs-Knorr 反応をはじめとして多くの方法論が開発されてきた。このような流れの中で、電気化学的に酸化-還元反応を制御する有機電気化学を活用して、アノメリック位に結合させたヘテロ原子を選択的に酸化して、目的とするオキソカルベニウムイオンを発生させる手法が新しい環境低負荷型反応として注目されてきた。本研究は、このような状況において独自に見出したオルソエステル誘導体と電解反応により調製した電解酸によるグリコシル化反応の有用性について述べたものである。</p> <p>第1章序論において、糖鎖の作用機序に関わる重要性と従来より報告されてきた糖鎖構築のためのグリコシル化反応を概説している。さらに、有機電気化学を用いる有機合成反応における電極の材質、反応溶媒、反応槽の形状など反応の方向性を決定する諸条件について概説し、実例を提示している。</p> <p>第2章本論において、ベンジルエーテル誘導体からベンズアルデヒドへの変換反応を基盤として、新規グリコシル供与体としての安定なオルソエステルの合成について述べている。さらに、本化合物のグリコシル化反応が直接的陽極酸化によって進行するのではなく、反応系に生成する電解酸によって制御されていることを証明するため、様々な検討を加え、電解酸の活性本体が無水過塩素酸であるとする結論に至った経緯を述べている。本オルソエステルを糖鎖合成に活用するため、C6位に選択的に除去可能な保護基を導入した誘導体を合成しその安定性を確認した後、グリコシル化と脱保護を連続的に行い、三糖誘導体の合成を行っている。</p> <p>上記の研究を総括した後、実験編において本研究の結果に至る実験内容を詳細に述べている。</p> <p>以上、著者の研究は糖鎖の合成に向けて安定性の高いオルソエステル誘導体を合成し、これを用いて電解酸を活用化剤として三糖誘導体の合成を行い、その有用性を示したもので、高く評価できる結果と言える。</p> <p>よって、本論文の著者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。</p>			
学識確認結果	学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査委員会で試問を行い、当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。 また、語学（英語）についても十分な学力を有することを確認した。		