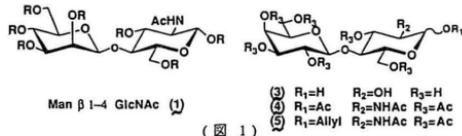


(神奈川大工) 佐藤 憲一 ○七海 裕

ラクトースの有する分子内 β -グリコシド結合を利用し、糖タンパク質母核糖鎖中のMan β 1-4GlcNAcユニットの効率よい合成法の検討を行った。その結果、ラクトースから合成したN-アセチルラクトサミンの2',4'位を同時にSN2反転させることで、これまで構築が困難とされていたMan β 1-4GlcNAcユニットを効率よく合成することに成功した。

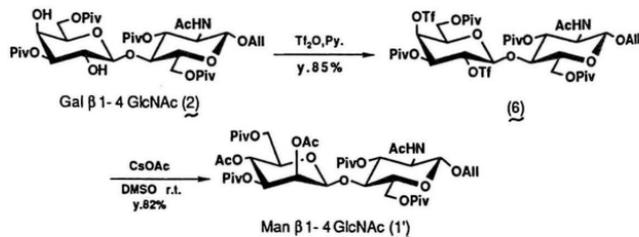
1. 近年、複合糖質糖鎖の有する生化学的役割や生理活性が明らかになるとともに、糖鎖機能解明のため、糖鎖の合成研究が活発に行われている。その中でも、その合成の基盤となるグリコシル化反応は飛躍的な進歩をとげ、効果的な手法が見出されている。しかしながら、糖タンパク質母核糖鎖に含まれるMan β 1-4GlcNAcユニット(1) (図1)の合成法については、積極的に検討が行われているものの、マンノースの立体的特徴から選択的な β -グリコシド結合の形成は困難とされており、いまだ効果的な手法は確立されていない。一方、演者らは、二



糖を出発原料としたブロック合成法の検討を行っており、その中で、ラクトースから合成したN-アセチルラクトサミン誘導体に位置選択的保護を行い、2',4'位遊離な誘導体(2)が合成出来たことを既に報告している。¹⁾そこで、2の2',4'位を同時に反転できれば効率よく1が合成できると考え、検討を行った。

2, 3. まず、常法により安価な二糖ラクトース(3)からN-アセチ

ルラクトサミン誘導体(4)を大量に合成した。得られた4に対しグリコシル化反応を行い、アリルグリコシド体(5)を合成した。5を脱アセチル化後、ピリジン中塩化ピバロイルを用いて2へと導いた。2に対しトリフルリル(Tf)化を行い、2',4'-ジ-OTf体(6)を効率よく合成した。(スキーム1)



さらに、6の2',4'位の同時反転について種々条件検討した結果、DMF中、酢酸セシウムを用いた場合にSN2反応が円滑に進行し、期待通り目的とするユニット(1)が効率よく合成できた(スキーム1)。また、その際いくつかの興味ある知見が得られたので合わせて報告する。

1) 佐藤ら、日本化学会第62秋季年会講演予稿集II, 3A111(1991)

ラクトース N-アセチルラクトサミン Man β 1-4GlcNAcユニット SN2反転

さとう けんいち ななうみ ひろし