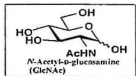


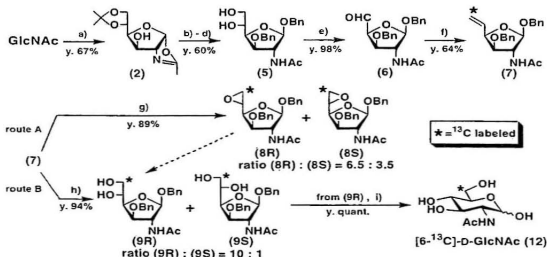
(神奈川大工) 佐藤憲一・山口貴義・赤井昭二・平沼和也・青木秀文

Synthetic study of [6-<sup>13</sup>C]-N-Acetyl-D-glucosamine (Faculty of Engineering, Kanagawa University) Sato, Ken-ichi; Yamaguchi, Takayoshi; Akai, Shoji; Hiranuma, Kazuya; Aoki, Hidenori

1. 生体細胞膜上に分布している複合糖質糖鎖は、細胞の認識や情報伝達、癌化などの生命現象に深く関与している。このような糖鎖の分子レベルでの機能解明はされつつあるが、より微視的な糖残基レベルでの解明は、未だされていない。これに関連し、近年、糖鎖中の炭素を <sup>13</sup>C 標識化し特殊 NMR 測定を行うことにより複合糖質中の糖残基の立体配座、動態を調べる手法が報告され、その有用性が明らかになりつつある<sup>1,2)</sup>。そこで、この分野の研究を展開させるため当研究室では、複合糖質糖鎖を構成している重要な単糖、N-Acetylneuraminic acid、KDN、D-Mannose、D-Mannosamine、D-Galactose、L-Fucose などの <sup>13</sup>C 標識糖を効率よく合成してきた<sup>3)</sup>。しかしながら、N-Acetyl-D-glucosamine(GlcNAc)の <sup>13</sup>C 標識体の効率的合成法の報告例は当研究室を含め少ない。今回、従来法より安価かつ効率的な <sup>13</sup>C 標識化 [6-<sup>13</sup>C]-D-GlcNAc の合成に成功したので報告する。



2. 3. [6-<sup>13</sup>C]-D-GlcNAc の合成は、当研究室の <sup>13</sup>C 標識化の知見<sup>3)</sup>を用い GlcNAc の6位を減炭した後、<sup>13</sup>C 標識化試薬を用いて標識化することとした。まず、GlcNAc から常法に従い2へと導いた後、3工程でジオール体5を合成した。続いて5を酸化炭化し、<sup>13</sup>C 標識化の前駆体となるアルデヒド体6を得た。この6に対し <sup>13</sup>C 標識化 Wittig 試薬を用いて増炭反応を行い <sup>13</sup>C 標識化されたオレフィン体7を合成した。次に、得られた7からジオール体9Rへと導く検討を種々行った結果、OsO<sub>4</sub>を用いることで収率がよく、かつ選択的に9Rを得ることに成功した。最後に、得られた9Rを接触還元し、目的とする[6-<sup>13</sup>C]-D-GlcNAc(12)へ導いた。



- a) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O / Acetone. b) BnOH, PPTS / 1,2-Dichloroethane. c) BnBr, NaH / DMF. d) 70% AcOH aq.  
e) NaIO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O-MeOH. f) Ph<sub>3</sub>P<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>, *n*-BuLi / THF. g) mCPBA / 1,2-Dichloroethane.  
h) OsO<sub>4</sub>, MNO / *t*-BuOH-H<sub>2</sub>O. i) Pd(OH)<sub>2</sub>-C, H<sub>2</sub> / EtOH.

- 1) A. M. G. Muskett, J. Partridge, S. W. Homans, *Glycobiology*, **4**, 485 (1994).  
2) T. Miyazaki, T. Sakakibara, H. Sato, Y. Kajihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1411 (1999).  
3) K. Sato, *et al.*, 20<sup>th</sup> International Carbohydrate Symposium Abstract, B-174, 145 (2000).