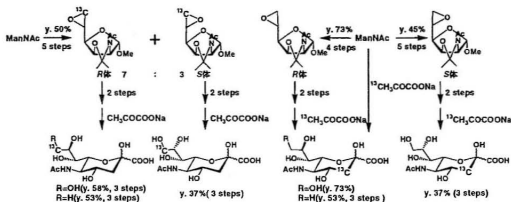


(神奈川大工) 佐藤憲一・広嶋稔之・赤井昭二・鈴木康広・青木秀文

Chemoenzymatic synthesis of  $[3-^{13}\text{C}]$ - and  $[9-^{13}\text{C}]$ -*N*-acetylneuraminic acids (Faculty of Engineering, Kanagawa University) Sato, Ken-ichi; Hiroshima, Toshiyuki; Akai, Shoji; Suzuki, Yasuhiro; Aoki, Hidenori,

1. シアル酸(Neu5Ac)の複合糖質中での挙動を調べる有力な手法として蛋白中の糖鎖に $[3-^{13}\text{C}, 9\text{-F}]-\text{Neu5Ac}$ を組み込む手法が報告されている<sup>1)</sup>。そこで、我々はさらに感度の良い解析が可能なシアル酸の標識アナログの一連の合成研究を行うこととした。本発表では特に $^{13}\text{C}$ -シアル酸及びその9位修飾体の合成をも可能とする効率的合成法を確立するとともに効果的標識化についても検討したので報告する。

2,3. 以前の報告<sup>2)</sup>に従い、*N*-acetylmannosamine(ManNAc)から5工程で標識化エポキシR体とS体を7:3で得、R体から2工程で $[6-^{13}\text{C}]-\text{ManNAc}$ を得た。 $\text{ManNAc}$ と $[3-^{13}\text{C}]-\text{ビルビン酸}$ 、また、 $[6-^{13}\text{C}]-\text{ManNAc}$ とビルビン酸を酵素を用いて反応させ $[3-^{13}\text{C}]-\text{Neu5Ac}$ と $[9-^{13}\text{C}]-\text{Neu5Ac}$ を得た。これらを1:1で混合させHMQC法とHOHAHA法を組合せて3次元NMR測定を行い、 $[3,9-^{13}\text{C}]-\text{Neu5Ac}$ と同様の結果が得られることを確認した。このことから、より安価に同等の標識効果を持つ手法が確立でき、今後の標識アナログの合成において、この知見は大変有用であると考えられる。また、標識化エポキシR体、S体へ求核種( $\text{H}^-$ ,  $\text{HO}^-$ )を導入することで相当する $[9-^{13}\text{C}]-\text{Neu5Ac}$ アナログ類を得た。また、これに合わせて $[3-^{13}\text{C}]-\text{Neu5Ac}$ アナログを得るための無標識ManNAcアナログの効率的合成法をも確立した。これらの手法を用いることで、糖鎖中で標識化Neu5Acと比較するのに有用な道具となる標識アナログ類を効率良く合成できることが明らかになった。

1) Y. Kajihara *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, *in press*.

2) 佐藤憲一、他、日本化学会第75秋季年会講演予稿集II, 2P1A063, p.226(1998).