

3 A2-35

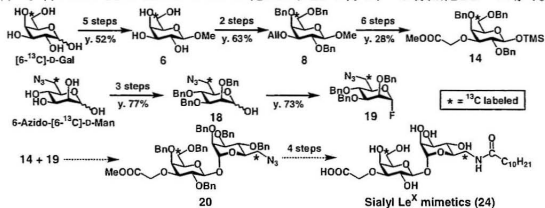
^{13}C 標識化シアリル Le^x ミメティクスの合成

(神奈川大工) 佐藤憲一・佐久間麻由美・青木秀文・安藤竜彦・赤井昭二

Synthetic study of ^{13}C labeled sialyl Le^x mimetics (Faculty of Engineering, Kanagawa University) Sato, Ken-ichi; Sakuma, Mayumi; Aoki, Hidenori; Andou, Tatsuhiko; Akai, Shoji

1. 近年、 ^{13}C 標識化されたシアリ酸を糖タンパク質中に組み込み特殊 NMR 測定を行うことで、標識化部分を中心とした立体配座や動態を調べる手法が報告されている¹⁾。これに関連し、演者らは複合糖質の主要構成単糖の ^{13}C 標識化について検討を行い、D-ManNAc や D-Man, Neu5Ac, KDN, D-Gal, L-Fuc, D-GlcNAc の ^{13}C 標識体及びそれらのアナログ体の合成に成功している^{2) 3)}。そこで本研究では、糖受容体-タンパク質複合状態における糖残基の立体情報を NMR により観測することを目指し、これらの ^{13}C 標識糖を用いて ^{13}C 標識化糖受容体を合成することとした。標識化する糖受容体としては、Wong らによって報告されセレクチンと強く結合することが知られているシアリル Le^x ミメティクス(24)⁴⁾を選んだ。標識化に際しては、演者らの手法を用いることでその合成が有利に進められる D-Gal, D-Man の6位を標識化することとした。また、高価で貴重な ^{13}C 標識体を用いるため、収率良く合成できるように Wong らの合成ルートを改良し 24 の ^{13}C 標識体の合成について検討した。

2. まず、原料となる[6- ^{13}C]-D-Gal 及び 6-Azido-[6- ^{13}C]-D-Man を演者らの手法^{2) 3)}を用いて効率的に合成した。次に[6- ^{13}C]-D-Gal から、 β -メチルグリコシド体 6 を經由することで収率良く 8 へと導いた。続いて3位のアリル基を3工程でメチルエステルへと変換した後、更に3工程を経てグリコシルアクセプター 14 を得た。一方、原料に 6-Azido-[6- ^{13}C]-D-Man を用いることで短工程かつ高収率でグリコシルドナー 19 を得た。得られた 14 と 19 のグリコシル化により 20 を得て、 ^{13}C 標識化 24 へと導く。



- 1) T. Miyazaki, Y. Kajihara, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1411 (1999).
- 2) 佐藤憲一, 他, 日本化学会第 76 春季年会講演予稿集 II, 1A129, p. 678.
- 3) 佐藤憲一, 他, 第 40 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム講演予稿集 1A17, p. 43.
- 4) C. -H. Wong, *et al.*, *Tetrahedron*, **54**, 15781 (1998).