



アセトナイド保護基を利用した D-タガトフラノースの α 選択的グリコシル化反応の開発 **α -Selective Glycosidation of D-Tagatofuranose Using Acetonide Protection**

真倉 唯¹、上田 篤志¹、松崎 高志²、南野 哲男³、田中 正一¹
(¹長崎大院医歯薬、²阪大院医、³香川大医)

希少糖は自然界での存在量が少ない糖の総称で、D-プシコース、D-タガトース、D-アロースをはじめ約 50 種類が知られている。それらは単糖としては様々な生物活性評価が行われており、例えば D-タガトースには食後の血糖値抑制などの効果がある。一方で、希少糖を含有する化合物の合成や活性評価に関する研究例は少ない。グリコシル化は生物活性を有する糖鎖や配糖体を合成するための重要な反応であり、最近では効率的かつ立体選択的なグリコシル化が報告されている。そのような観点から、D-タガトフラノースの α 選択的 O-グリコシル化の開発を行った。

3,4 位水酸基の保護基は立体選択性に大きな影響を与える。例えば、D-タガトースの 3,4 位エピマーである D-プシコフラノースのグリコシル化は β 選択的に進行するが、3,4 位水酸基の保護基をよりかさ高くすることで、 β 選択性はさらに向上した¹⁾。D-タガトースは D-プシコースの 3,4 位エピマーであることから、D-タガトフラノースの 3,4 位の水酸基をアセトナイドで保護することで、 β 面からの求核攻撃を妨げ、 α 面から優先的に求核攻撃が起こることを期待した。グリコシルドナーは D-タガトースを出発原料とし、5 工程で合成した。O-グリコシル化の求核剤として、一級アルコール、二級アルコールおよびアミノ酸や糖類を用いて反応を行った結果、グリコシドはいずれも α 体のみを選択的に与えた (図 1)。また、合成したタガトフラノシドのアノマー位の立体化学は、NOESY 相関および ¹³C NMR を利用した経験則により決定した²⁾。

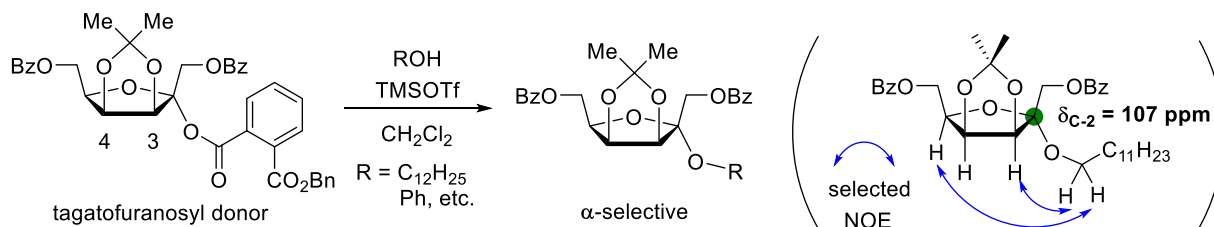


図 1. D-タガトフラノースの O-グリコシル化

<参考文献>

- 1) (a) Ueda, A.; Nishimura, Y.; Makura, Y.; Tanaka, M.; Uenishi, J. *Heterocycles* **2018**, *97*, 729.
(b) Ueda, A.; Pi, J.; Makura, Y.; Tanaka, M.; Uenishi, J. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 9730.
- 2) Makura, Y.; Ueda, A.; Matsuzaki, T.; Minamino, T.; Tanaka, M. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 3758.

発表者紹介

氏名 真倉 唯 (まくら ゆい)
所属 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科
生命薬科学専攻
学年 博士後期課程 1 年
研究室 薬化学研究室

