

# 主論文要旨

報告番号	甲乙第	号	氏名	永井秀幸
主論文題名				
固体酸を活性化剤に用いた環境調和型グリコシル化反応の開発				
内容の要旨				
<p>21世紀における化学の最重要課題としてグリーンケミストリーの確立が挙げられる。グリーンケミストリー構築のためには、再生産可能な資源の有効利用と環境調和型の新たな物質生産プロセスの開発が必要不可欠である。このような背景の中、糖質は最も有力な再生産可能資源の一つであり、近年、様々な次世代型機能性材料の素材および多様な生命現象を制御する重要な生体機能物質として注目されている。これらのことから、糖質を資源とする有用物質創製に向けた環境調和型の新たな物質変換プロセスの開発は、グリーンケミストリーの確立においてその意義は極めて大きい。本研究では、糖質の環境調和型物質変換プロセス開発研究の一つとして、固体酸を活性化剤に用いた環境調和型の化学的グリコシル化反応を開発した。</p> <p><u>1) 固体酸ヘテロポリ酸を活性化剤に用いた環境調和型グリコシル化反応</u></p> <p>グリコシル化反応において、アノマー位に特別な脱離基を有しない1-ヒドロキシ糖を糖供与体に用いて糖受容体との間で脱水縮合的に糖を結合させることは、その簡便さからも利点が多い。本研究において、取り扱い容易な固体酸であるヘテロポリ酸を活性化剤および脱水剤として機能させた新たなグリコシル化反応を開発した。すなわち、ベンジル基で保護された種々の1-ヒドロキシ糖とアルコールとのグリコシル化反応が、アセトニトリル中、ヘテロポリ酸により温和な条件下、効果的に進行し、相当する<math>\alpha</math>-グリコシドが高収率かつ高立体選択的に得られることを見出した。さらに、糖鎖合成に適応可能な新たなグリコシル化反応として、スルホキシド糖を基質とした化学および立体選択的グリコシル化反応を開発した。すなわち、ベンジル基で保護された種々のスルホキシド糖とアルコールとのグリコシル化反応が、アセトニトリル中、モレキュラーシーブ5A存在下、ヘテロポリ酸により温和な条件下、効果的に進行し、相当する<math>\alpha</math>-グリコシドが高収率かつ高立体選択的に得られることを見出した。また、酸化度の異なる相当するスルフィド糖およびスルホン糖がヘテロポリ酸では活性化されないことを見出し、これらの化学選択的なグリコシル化反応を用いた新たな糖鎖合成法への可能性を示した。</p> <p><u>2) 固体酸ナフィオンおよび硫酸化ジルコニアを活性化剤に用いた環境調和型グリコシル化反応</u></p> <p>グリコシル化反応において、<math>\alpha</math>-および<math>\beta</math>-両グリコシドを作り分けることは、重要な課題である。一方、マンノピラノシド構造は、糖タンパクやある種の生理活性物質に見られる重要な糖構造であり、また、2-デオキシ糖は、種々の生理活性物質に見られる重要な糖構造である。本研究において、ベンジル基で保護されたマンノピラノシルスルホキシドおよび2-デオキシグルコピラノシルスルホキシドとアルコールとのグリコシル化反応が、アセトニトリル中、固体酸ナフィオン-Hにより温和な条件下、効果的に進行し、相当する<math>\alpha</math>-グリコシドが高収率かつ高立体選択的に得られることを見出した。一方、ベンジル基で保護された同種のスルホキシド糖とアルコールとのグリコシル化反応が、ジエチルエーテル中、硫酸化ジ</p>				

## 主論文要旨

ルコニアにより温和な条件下、効果的に進行し、相当する $\beta$ -グリコシドが高収率かつ高立体選択的に得られることを見出した。これによって、固体酸を活性化剤に用いた環境調和型グリコシル化反応による $\alpha$ -および $\beta$ -両グリコシドの作り分けを可能にした。

### 3) 固体酸モンモリロナイト K-10 を活性化剤に用いた環境調和型グリコシル化反応

本研究において、再利用可能な固体酸であるモンモリロナイト K-10 を用いた環境調和型の高立体選択的グリコシル化反応を開発した。すなわち、ベンジル基で保護されたグルコピラノシル亜リン酸エステルと種々のアルコールとのグリコシル化反応が、塩化メチレンとアセトニトリル (10 : 1) の混合溶媒中、モンモリロナイト K-10 により、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  下、効果的に進行し、相当する $\beta$ -グルコピラノシドが高収率かつ高立体選択的に得られることを見出した。次に、2 位置換基が存在しないためアノメリック効果によりその合成が困難な 2-デオキシ- $\beta$ -グリコシド合成のためのグリコシル化反応について検討した。その結果、相当する 2-デオキシグルコピラノシル亜リン酸エステルと種々のアルコールとのグリコシル化反応が、ジエチルエーテル中、モンモリロナイト K-10 により、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  下、効果的に進行し、相当する 2-デオキシ- $\beta$ -グルコピラノシドが高収率で得られることを見出した。さらに、アノメリック効果と 2 位置換基の立体反発により合成困難な $\beta$ -マンノピラノシド合成のためのグリコシル化反応について検討した。その結果、4 位と 6 位をベンジリデン基で保護したマンノピラノシル亜リン酸エステルと種々のアルコールとのグリコシル化反応が、塩化メチレン中、モンモリロナイト K-10 により、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  下、効果的に進行し、相当する $\beta$ -マンノピラノシドが高収率かつ高立体選択的に得られることを見出した。また、モンモリロナイト K-10 の再利用について検討し、いずれの反応においても固体酸の再生処理をすることなく、数回程度の再利用が可能であることを確認した。これによって、再利用可能な固体酸を活性化剤に用いた新たな環境調和型グリコシル化反応を開発した。