

多様な糖供与体を用いた樹状型グリコシル化法による高マンノース型糖鎖の合成研究

(成蹊大理工) ○比留川 達也・碓井 瑠智雄・栗原 大輝・戸谷 希一郎
 Synthetic study of High-mannose Glycan Using Various Glycosyl Donors by Dendric Glycosylation (*Faculty of Science and Technology, Seikei University*) ○Tatsuya Hirukawa, Ruchio Usui, Taiki Kuribara, Kiichiro Totani

Various synthetic approaches for high-mannose glycans have been reported. However, complicated synthetic steps to each structural isomers in the previous studies were problematic. Although, one-pot glycosylation-deprotection approach has been reported to reduce the synthetic steps, there are no examples of this approach for high-mannose glycans. In this study, we attempted to obtain branch structure of high-mannose glycans through the one-pot glycosylation-deprotection approach with dendritic multi-glycosylation method. We carried out double glycosylation of mannosyl donor with Fmoc group **2** and di-OH-mannosyl acceptor **1** followed by deprotection of Fmoc group in one-pot to give trimannoside **3** in 97% yield.
Keywords : High-Mannose Glycans; Fmoc Group; Dendric Glycosylation; One-pot Synthesis

糖タンパク質の折り畳みに関わる高マンノース型糖鎖の化学合成は煩雑である。これらの工程数を短縮するには、グリコシル化と引き続く脱保護をワンポットで行う多段階変換法が有効であるが、高マンノース型糖鎖には十分な適用例がない。また高マンノース型糖鎖には α -マンノシド結合が多数存在するため、これらの同時構築も合成工程の削減に効果的である。そこで本研究では、複数箇所のグリコシル化反応を同時に進行させる樹状型グリコシル化法と、グリコシル化後の複数箇所の脱保護反応をすべてワンポットで行うことで、高マンノース型糖鎖の工程数削減を試みた。

下図に二箇所のグリコシル化と引き続く二箇所の脱保護をワンポットで実施した例を示す。二つのヒドロキシ基を持つマンノース受容体 **1** と 2 位に Fmoc 基を導入したマンノース供与体 **2** を用いてグリコシル化を行ったところ、反応は 3 位及び 6 位に対して高 α 選択的に進行し、引き続く塩基の添加によって二箇所の Fmoc 基が脱保護された三糖 **3** を 97% の収率で与えた。三糖 **3** は更なるグリコシル化によって五糖 **4** へと導くことができる。本発表では高マンノース型糖鎖合成に不可欠な多様な分岐鎖やコア三糖の合成についても併せて報告する。

