

## テンプレート効果を利用する位置選択的アシル化反応の二糖類、糖ペプチドへの応用

### Applications of a metal-template-driven strategy for site-selective acylations of disaccharides and a glycopeptide

○西川 泰弘<sup>1</sup>、戸田 汐音<sup>1</sup>、松井 孝美<sup>1</sup>、竹本 昂平<sup>1</sup>、高田 華苗枝<sup>1</sup>、原 脩<sup>1</sup>

○Yasuhiro Nishikawa<sup>1</sup>, Shione Toda<sup>1</sup>, Takami Matsui<sup>1</sup>, Kohei Takemoto<sup>1</sup>, Hanae Takada<sup>1</sup>, Osamu Hara<sup>1</sup>

1. 名城大薬

1. Faculty of Pharmacy, Meijo University

目的：異なる官能基を区別する化学選択的修飾反応と比較して、複数存在する同一官能基の中から特定の部分だけを選択的に反応させる方法論は未だ十分に確立されていない。我々は、弱いアシル化剤としてピリジンオキシムエステル (**2a**)を用い、これにLewis酸を組み合わせることで、テンプレート効果を利用するポリオール化合物の $\alpha$ および $\beta$ -ヒドロキシアミド選択的アシル化に成功している<sup>1</sup>。 $\alpha$ -ヒドロキシアミド構造はN-グリコリル化アミノ糖として様々な多糖類に含まれ、N-グリコリル基の $\alpha$ -ヒドロキシ基は特異な生理活性に寄与していることが報告されている<sup>2</sup>。我々は単糖に対する位置選択的アシル化を報告しているが、より複雑な二糖類への修飾は未検討であった。そこで、本反応のさらなる応用として二糖類へのアシル化反応の検討を行った。

方法・結果：市販の二糖より誘導したN-グリコリル構造を有する**1a**に対し、DMF/DME混合溶媒中、触媒量のZn(OTf)<sub>2</sub>存在下、ピリジンアルドキシムエステル (**2a**)を作用させることにより、目的のモノアシル化体**3a**を63%の収率で得た。反応混合物のNMR解析の結果、**3a**以外のアシル化体はほとんど生成しておらず、位置選択的に反応が進行したことを確認した。本発表では、その他二糖類のアシル化反応および $\beta$ -ヒドロキシアミド構造を有する糖ペプチドへの有用な化学修飾の検討について報告する予定である。

参考文献：1) (a) Nishikawa, Y.; Takemoto, K.; Matsuda, K.; Tanaka, R.; Arashima, A.; Ito, K.; Kamezawa, Y.; Hori, Y.; Hara, O. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3367. (b) Takemoto, K.; Nishikawa, Y.; Moriguchi, S.; Hori, Y.; Kamezawa, Y.; Matsui, T.; Hara, O. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7534.

2) Wang, Q.; Matsuo, Y.; Pradipta, A. R.; Inohara, N.; Fujimoto, Y.; Fukase, K. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 1013.

