

β -D-アラビノフラノシド含有プローブの合成と新規 $\text{exo-}\beta$ -D-arabinofuranosidase の機能解析

(理研開拓研究本部¹・鹿大院農²・東工大院物質理工³・カザン大 A. ブトレーロフ研⁴・阪大院理⁵) ○石渡明弘¹・藤田清貴²・田中克典^{1,3,4}・伊藤幸成^{1,5}

Synthetic study on arabinofuranosylated probes for functional analysis of novel $\text{exo-}\beta$ -D-arabinofuranosidase (¹RIKEN CPR, ²Grad. Sch. Agr., Kagoshima Univ., ³Sch. Mat. Chem. Technol., Tokyo Inst. Technol., ⁴A. Butlerov Ins. Chem., Kazan Fed. Univ. ⁵Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.) ○Akihiro Ishiwata,¹ Kiyotaka Fujita,² Katsunori Tanaka,^{1,3,4} Yukishige Ito^{1,5}

As the mycobacterial arabian degrading enzyme from *Microbacterium* sp., $\text{exo-}\beta$ -D-arabinofuranosidase has been found very recently. For the analysis of this new enzyme, PNP β -D-arabinofuranoside has been stereoselectively prepared and used for the mechanistic study which revealed its retention mechanism of catalysis. Analysis using synthetic arabinan also would like to be discussed.

Keywords: Furanoside; Stereoselective synthesis; Arabinan degrading enzyme; Bacterial enzyme.

アラビナンは、 α -D-アラビノフラノシド (Araf) の α -(1 $\rightarrow$ 5) 結合を主鎖に持つ分岐多糖で、 β -(1 $\rightarrow$ 2) 結合を非還元末端に有する結核菌などの抗酸菌の細胞壁成分である。 α -D-Araf 鎖を分解する $\text{endo-}\alpha$ -D-arabinofuranosidase (Arafase) や $\text{exo-}\alpha$ -D-Arafase がアラビナン分解酵素群として *Microbacterium* sp. より見出されている¹⁾が、ごく最近さらに $\text{exo-}\beta$ -D-Arafase²⁾が見出された。すでにアラビナン直鎖および分岐構造やなどの合成³⁾を報告しているが、今回、本新規酵素の基質としてパラニトロフェニル (pNP) β -D-Araf を立体選択的に合成し、酵素反応追跡などにより、保持機構を推定した。

基質となる pNP β -D-Araf は、当研究室で開発した NAP ether を介した分子内アグリコン転移反応により、pNP β -L-Araf の調製⁴⁾と同様に進めた。また、すでに報告している D-アラビナンの合成法³⁾により基質となる D-アラビナン 22 糖を調製した。合成した pNP β -D-Araf は基質として加水分解されることを確認し、さらに、NMR による反応追跡及びメタノール添加での糖転移生成物の構造解析にて、保持機構で触媒されていることを明らかにした。また、合成アラビナンを用いた酵素反応についても併せて報告したい。

参考文献: 1) Kotani, S. et al., *Biken J.* **1971**, *14*, 3796; Fujita K., et al., *Jp Patent Appl.* **2017-141706**; 2) Fujita K., *Jp Patent Appl.* **2021-147456**; 3) Ishiwata, A.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2275; 4) Kaeothip, S. *Carbohydr. Res.* **2013**, *382*, 95.