

糖鎖合成における従来法より効果的な新規ブロック合成法の確立のため、近年酵素合成可能となった二糖（N-アセチルラクトサミン、キトビオース）を用いて、アノマー位の活性化および部分保護について検討を行った結果、グリコシド化反応においてビリジニウム-p-ポトルエンシルホナート（PPTS）が2-アミノ糖で一般に用いられる酸触媒よりも効果的であることが判明した。

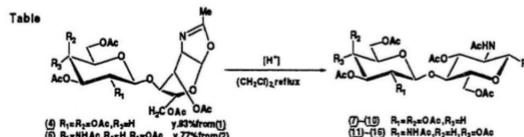
1. 近年、複合糖質の有する生化学的役割や生理活性が次々と明らかになるとともに、糖鎖合成の研究も活発に行われている。しかしながら、従来の糖鎖合成法は、単糖を段階的に伸長するもので、グリコシド化反応において収率および立体制御の面で問題があり、糖鎖の生理機能解明のための効率的合成法とは言いがたい。そこで、これらの問題の大幅な改善が期待できるブロック合成法の確立のため、近年酵素合成可能となった二糖（N-アセチルラクトサミン（1）、キトビオース（2））を用いて、アノマー位の活性化および部分保護について検討し、知見が得られたので報告する。

2, 3. アノマー位の活性化法としてはいくつか知られているが、本研究では2-アミノ糖において多用されるオキサゾリン法を用いることとした。1、2を完全アセチル化後、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリルで処理し、オキサゾリン誘導体（4）、（6）を収率良く得た。得られた4、6の供与体としての反応性を調べるため、種々の酸触媒、アルコールを用いてグリコシド化反応の検討を行った（Table）。その結果、触媒としてPPTSが効果的であることが判明した。

また、1の2'位、2の4', 6位の選択的保護についても検討を行い、知見が得られたので合わせて報告する。

ブロック合成・オキサゾリン法・ビリジニウム-p-ポトルエンシルホナート（PPTS）

さとうけんいち・わんめふみお・ななうみひろし・おおにしりんと・いしどよしはる・よしのてるお・たかいいずみ



Acceptor (RH)	Donor / Acceptor / Donor (eq)	[H]	Time	Yield (%)	Glycosides	
AlOH	(4)	10	YcOH	8h	50	(7)
		10	CF ₃ SO ₃ H	5h	65	
	10	CSA	20min	70		
	10	PPTS	20min	95		
	1.2	PPTS	2h	70		
(6)	10	PPTS	1h	88	(11)	
BnOH	(5)	10	PPTS	1h	87	(12)
		1.2	PPTS	3h	60	(13)
MeOH	(6)	10	PPTS	1h	86	(14)
		10	PPTS	3h	86	(8)
Cyclohexanol	(4)	1.2	PPTS	2h	68	(9)
		1.2	PPTS	3h	59	(14)
Sugar (A)	(4)	1.2	PPTS	4h	60	(8)
		1.2	PPTS	7h	43	(15)
Sugar (B)	(4)	1.2	PPTS	4h	23	(10)
Sugar (C)	(6)	1.2	PPTS	9h	17	(15)

