

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		歪みをもつ環状カルバメート分子の反応を活用した、水溶液中における人工糖質複合体の合成研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthetic Studies of Glycoconjugates in Water Using the Reaction of Strained Cyclic Carbamates			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)イチカワ	名)ヨシヤス	研究期間 B	2007 ~ 2009 年
	漢字 CB	市川	善康	報告年度 YR	2009年
	ローマ字 CZ	Ichikawa	Yoshiyasu	研究機関名	高知大学・理学部
研究代表者 CD 所属機関・職名		高知大学・理学部・教授			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>合成が容易な、かつ化学的に安定なグリコシド結合をもつ人工糖質複合体の開発研究が国内外で活発に展開されている。いままでの研究は、大部分が糖の水酸基を保護して有機溶媒中で合成反応を行っている。本研究者は、Steyermark によって報告された歪んだ環状カルバメートに着目した。Steyermark のカルバメートは水溶液中でアミンと反応して、高収率でウレアグリコシドを生成する。本研究は、この環状カルバメート分子を中心として、水溶液中における人工糖質複合体の構築法開発を目指した。</p> <p>検討の結果、環状カルバメートをもちいずに酸性条件で無保護糖がウレア、カルバメートと反応して、対応するウレアあるいはカルバメートグリコシドを生成することを見出した。糖としてはグルコースとグルコサミンを検討したが、大過剰のウレアをもちいなければならず、また変換率と収率が低い問題が生じた。これを解決するために溶媒効果を検討した。そして、水と有機溶媒の混合溶媒をもちいると、収率が改善されることを見出した。またもちいるウレアの当量数も減らすことができた。生成物の NMR の測定より、アノマー位の立体化学が β- 体であることを決定した。</p> <p>環状カルバメートの合成中間体であるグリコシルイソニトリルのアノマー効果を NMR によって確認した。キシロースからアセチル化、アジド基の導入と還元、さらにホルミル化と脱水反応によって誘導した。このキシロース由来のグリコシルイソニトリルをグリコシルウレアに変換すると、立体配座が反転することを見出した。</p>					
キーワード FA	グリコシド結合	人工糖質複合体	環状カルバメート	ウレアグリコシド	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

Development of a new method for anchoring carbohydrate moieties onto biomolecules via nonnative glycosidic linkages has been an active area of numerous synthetic endeavors. Most of the reported methods for the synthesis of neoglycoconjugates employ the protected sugar derivatives. Recently, we explored the chemistry of Steyermerk's glucopyranosyl oxazolidinone, and we uncovered its utility for the synthesis of neoglycoconjugates in water. In fact, this strained cyclic carbamate onto unprotected carbohydrate reacted with amine, which provides an access to a variety of neoglycoconjugate.

After some experimentation, we found that unprotected sugars reacted with ureas and carbamates to furnish the corresponding glycosyl ureas and carbamates. Excess urea is necessary and low yields and conversions accompanied. To solve these problems, we examined the solvent effects and found that use of a mixture of water and organic solvents improved the yields. In addition, only several equivalents of urea are necessary under optimized conditions. NMR analysis of the products established the stereochemistry of the anomeric position to be beta-configuration.

Anomeric effect of glycosyl isonitrile, which is a intermediate for the preparation of cyclic carbamates, was recognized by NMR analysis. Xylose was transformed into the corresponding isonitrile by the following steps: 1) acetylation, 2) introduction of azide group followed by reduction, and 3) formylation and dehydration to furnish the isonitrile. It was found that transformation of glycosyl isonitrile derived from xylose into glycosyl urea resulted in the inversion of conformation.