

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		分子認識触媒を用いる糖類の位置選択的C-H結合活性化に関する研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Regioselective C-H Bond Activation of Carbohydrate Using Molecular Recognition Catalyst			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓) ムラマツ	名) ワタル	研究期間 B	2013 ~ 2015 年
	漢字 CB	村松	渉	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ	MURAMATSU	WATARU	研究機関名	長崎大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		長崎大学大学院医歯薬学総合研究科・助教(助成採択時:テニュアトラック助教)			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
第一に、特定の位置にアミノ基などの官能基を有する擬似糖類を効率的に合成する目的で、その触媒的かつ位置選択的酸化法の開発を行った。0.02当量の$0c_2SnCl_2$存在下、酸化剤として$Me_3PhN^+Br_3^-$を用いてα-D-ガラクトース誘導体を酸化したところ、当初の予定通りに反応が進行し、目的のアキシャル位水酸基であるC(4)位水酸基が位置選択的に酸化されたケトースが最高収率98%で得られた。また、毒性の低い無機すず触媒$SnCl_2$を添加した場合においても良好な収率(54%)で目的のケトースを得ることができた。研究代表者は、当該研究期間に16例のケトース単段階合成を達成した。得られたケトースの分子変換を既知法に従って行ったところ、Grignard試薬と作用させた際に新規4級炭素を有する糖誘導体が、また、イミンを経る還元反応を行った際にはアミノ糖が得られた。 第二として、α-D-ガラクトース誘導体C(4)位での直接C-H結合官能基化を目的に、0.02当量の$0c_2SnCl_2$および様々な求電子剤存在下、一電子酸化剤の検討を行った。残念なことに、いずれの反応条件においても目的のC(4)位官能基化体は得られず、先述したケトースが得られるか、もしくは無反応であった。 第三として、α-D-ガラクトース誘導体C(1)位での直接C-H結合官能基化を目的に、様々な求電子剤存在下、一電子酸化剤の検討を行った。しかしながら、全く目的物を得ることは叶わなかった。そこで、糖に代わる反応基質を探索したところ、触媒量のAZADOLと共酸化剤の存在下で、イソクロマンの特定の位置のC-H結合が選択的に酸化を受けることが分かった。そこで、反応条件の最適化を行ったところ、イソクロマンのベンジル位に様々な官能基化を直接かつ高位置選択的に導入することに成功した。 最後に、本研究を遂行するにあたり、公益財団法人住友財団基礎科学研究助成を賜りましたことを心より感謝申し上げます。					
キーワード FA	糖	有機すず触媒	位置選択性	酸化反応	

(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}	Catalytic and Regioselective Oxidation of Carbohydrates to Synthesize Keto-Sugars under Mild Conditions								
	著者名 _{GA}	Wataru Muramatsu	雑誌名 _{GC}	Organic Letters						
	ページ _{GF}	4846 ~ 4849	発行年 _{GE}	2	0	1	4	巻号 _{GD}	16 (18)	
雑誌	論文標題 _{GB}	Efficient C(sp ³)-H Bond Functionalization of Isochroman by AZADOL Catalysis								
	著者名 _{GA}	Wataru Muramatsu Kimihiro Nakano	雑誌名 _{GC}	Organic Letters						
	ページ _{GF}	1549 ~ 1552	発行年 _{GE}	2	0	1	5	巻号 _{GD}	17 (6)	
雑誌	論文標題 _{GB}	Recent Advances in the Regioselective Functionalization of Carbohydrates Using Non-Enzymatic Catalysts								
	著者名 _{GA}	Wataru Muramatsu	雑誌名 _{GC}	Trends in Glycoscience and Glycotechnology						
	ページ _{GF}	~	発行年 _{GE}	2	0	1	5	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

Carbohydrates remain important targets in various fields, such as synthetic organic chemistry and biochemistry because of their unique and specific bioactivities. Particularly, pseudo saccharides have attracted attention for their antibacterial activities. We are strongly interested in keto-sugars as useful precursors for the synthesis of pseudo saccharides. Herein, we report a new catalytic approach for the regioselective oxidation of an “axial”-OH group in *cis*-1,2-diol moieties in unprotected carbohydrates to straightforwardly synthesize the corresponding keto-sugars under mild conditions.

After a series of optimization studies, we found that the oxidation at C(4)-OH of α-D-galactopyranoside occurred regioselectively in the presence of Oc₂SnCl₂ (2.0 mol %), trimethylphenylammonium tribromide ([TMPH⁺A]⁺Br₃⁻) as the oxidant (1.5 equiv), and anhydrous K₂CO₃ (1.5 equiv) in THF/MeOH (94% yield). The best suitable conditions can be applied to various unprotected carbohydrates.