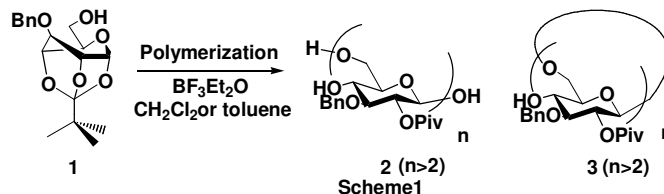


京大院農 ○吉田 彩子、上高原 浩、高野 俊幸、中坪 文明

【緒言】 鎖状β(1→6)グルカン(pustulan)は、植物、菌類、細菌などの細胞壁の構成成分のひとつであり、抗腫瘍活性などの免疫系に対し様々な効果を示すことが報告されている¹⁾。一方、環状β(1→6)グルカンは金属イオンなどのゲストを取り込み包接体を

形成するホスト化合物である²⁾。このような興味から、すでに鎖状および環状のβ(1→6)グルカンの化学合成が報告されているが、調製方法および収率などに改善の余地がある。そこで

本研究では、グルコースオルトエステル誘導体(1)の開環重合により、鎖状(2)および環状(3)β(1→6)グルカンの調製を試みた。



【方法】 3-*O*-benzyl- α -D-glucopyranose 1,2,4-orthopivalate (1) の重合反応を、Lewis 酸触媒として BF₃·Et₂O を用い、ジクロロメタンあるいはトルエン中、種々の反応温度で試みた。得られた重合物およびそのアセチル化物の構造を GPC、MALDI-TOF-MS、および NMR などの分析により決定した。

【結果と考察】 化合物 1 の重合反応では(1→6)結合のほかに(1→4)結合形成の可能性も考えられる。¹³C NMR スペクトルにおいて、セルロース誘導体では 60ppm に 6 位カーボンのピークが現れるのに対し、重合物は 70~75ppm に 6 位カーボンピークが現れた。このことから、重合物(1→4)結合ではないことが判明した。また重合物がβ結合鎖であることは、重合物の¹³C NMR スペクトル、負の旋光度、および反応機構より強く示唆された。環状および鎖状構造は、MALDI-TOF-MS スペクトルより確認された(環状の化合物 [M+Na]⁺=336*n*+23, 鎖状化合物 [M+Na]⁺=336*n*+18+23)。なお、重合物が高い立体規則性をもつことは¹³C NMR 分析から支持された。

Table 1 代表的な反応条件と結果を示す。反応条件によって重合物中の鎖状および環状構造の比率が制御されることが明らかになった。すなわち反応温度が低いほど、鎖状化合物の割合が増加した。また、反応溶媒としてジクロロメタンをトルエンにかえた場合も同様の傾向がみられた。重合度が大きくなるにつれて鎖状化合物の割合が増加したが、これは糖鎖が長くなるほどエントロピー的に環状構造の形成が不利になるためと思われる。

以上の分析結果より化合物 1 の開環重合により、鎖状および環状立体規則性β(1→6)グルカンが調製されたこと、また、条件を適切に選択することにより鎖状ならびに環状化合物の選択的合成が可能であることが見出された。

Table 1 重合条件と結果

Entry	SM/Solv. (mg/μl)	Temp. (°C)	Time(h)	Solvent	Yield (%)	DP _n ^a	低重合度部分の鎖状化合物の割合 ^b (%)			旋光度 [α] _D ²⁵
							DP=3	DP=4	DP=5	
1	100/1000	-60	24	CH ₂ Cl ₂	96.7	35.4	20.4	23.0	43.6	-6.0
2	100/1000	-30	24	CH ₂ Cl ₂	88.9	13.8	13.1	14.6	31.3	-26.0
3	100/1000	0	24	CH ₂ Cl ₂	93.1	4.71	7.6	7.0	8.0	-31.2
4	100/1000	-60	24	Toluene	94.6	15.8	52.3	83.6	85.1	-10.4
5	100/1000	-30	24	Toluene	93.9	21.0	22.2	49.4	56.5	-11.7

^aGPC分析(ポリスチレン標準)により求めた ^bMS スペクトルにおけるピーク面積より求めた

参考文献1) K. Shimura/*Carbohydr. Res.*186,267-273(1989), 2) G. Bonas et al., *J. Biomol. Struct. Dynam.*, vol. 8, 4, 781-791(1991), 3) G. Gattuso et al., *Chem. Rev.*, 98, 2929-2958(1998)